

517,840  
10/1517840

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年12月31日 (31.12.2003)

PCT

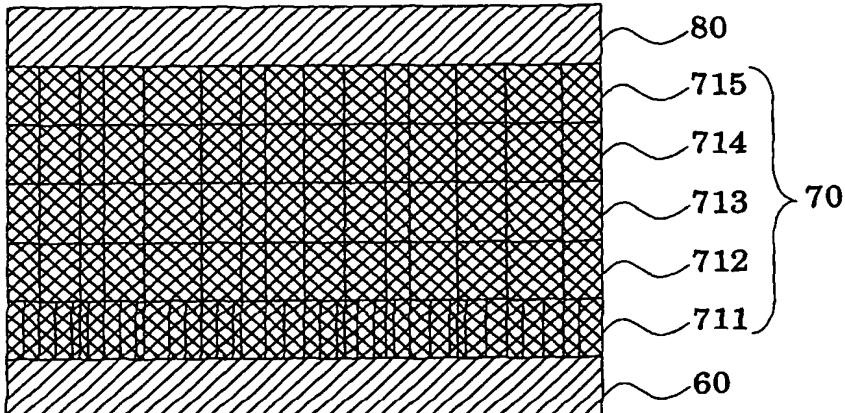
(10) 国際公開番号  
WO 2004/001870 A1

(51) 国際特許分類: H01L 41/083, 41/09, 41/24, B41J 2/16 (72) 発明者: および  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007990 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 村井 正己 (MURAL,Masami) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県 諏訪市大和  
 (22) 国際出願日: 2003年6月24日 (24.06.2003) (JP).  
 (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 栗原 浩之 (KURIHARA,Hiroyuki); 〒150-  
 (26) 国際公開の言語: 日本語 (0012 東京都 渋谷区 広尾1丁目3-15 岩崎ビル7階 栗  
 (30) 優先権データ:  
 特願2002-183512 2002年6月24日 (24.06.2002) JP (81) 指定国(国内): CN, US.  
 特願2003-178799 2003年6月23日 (23.06.2003) JP (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).  
 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0811 東京都 新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo (JP).  
 添付公開書類:  
 — 国際調査報告書

[統葉有]

(54) Title: PIEZOELECTRIC ELEMENT AND HEAD FOR JETTING LIQUID AND METHOD FOR MANUFACTURING THEM

(54) 発明の名称: 圧電素子及び液体噴射ヘッド及びこれらの製造方法



WO 2004/001870 A1

(57) Abstract: A method for manufacturing a piezoelectric element which comprises forming a piezoelectric film by laminating a plurality of piezoelectric layers through repeating plural times a process comprising applying a sol of an organic metal compound, drying the sol, degreasing the resultant sol film to gelate the sol, and then crystallizing the gelated product to thereby form a piezoelectric layer, and also comprises, in a degreasing step for forming a piezoelectric layer to be placed at the lowest position, elevating the temperature of the sol at a rate of 500°C/min or less at least in degreasing for the first time; a piezoelectric element manufactured by the method; a liquid jetting head using the piezoelectric element; and a method for manufacturing the head. The piezoelectric element has a piezoelectric film which exhibits good crystallinity, is improved in uniformity and is insusceptible to break, and thus it exhibits stable displacement characteristics.

(57) 要約: 良好な結晶性を得ることができると共にその均一性を向上でき、また圧電体膜の破壊を防止でき安定した変位特性が得られる圧電素子及びそれを用いた液体噴射ヘッド並びにこれらの製造方法を提供する。 有機金属化合物のゾルを塗布し、有機金属化合物のゾルを乾燥させ、これを脱脂させることにより有機金属化合物のゾルをゲル化させ、このゲル化させた有機金属化合物を結晶化させて圧電体層を形成する工程を複数回行なって複数層の圧電体層を積層することで圧電体膜を形成し、最下層の圧電体層を形成する際、少なくとも初回の脱脂時の昇温レートを 500°C/min 以下とする。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 圧電素子及び液体噴射ヘッド及びこれらの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、圧電素子及びそれを用いた液体噴射ヘッドに関し、特に、ウェハ面内の結晶配向を均一にし、圧電特性を均一にすることの可能な圧電素子の製造方法に関する。

## 10 技術背景

圧電素子は、電気機械変換機能を呈する圧電体膜を2つの電極で挟んだ素子であり、圧電体膜は結晶化した圧電性セラミックスにより構成されている。

従来、圧電素子の製造方法として、いわゆるゾルーゲル法が知られている。すなわち、下電極を形成した基板上有機金属化合物のゾルを塗布して乾燥および15 脱脂させて圧電体の前駆体膜を形成する。この塗布、乾燥および脱脂の工程を所定回数実行した後、高温で熱処理して結晶化させる。これを更に厚膜化するには、結晶化した圧電体層の上に更にゾルの塗布、乾燥および脱脂の工程、および結晶化工程を繰り返し実行する。

上記の有機金属化合物のゾルを脱脂させる方法としては、箱型乾燥機を用いる20 もの、ホットプレートを用いるものが知られている。

また、このような圧電素子は、例えば、インク滴を吐出するノズル開口と連通する圧力発生室の一部を振動板で構成し、この振動板を圧電素子により変形させて圧力発生室のインクを加圧してノズル開口からインク滴を吐出させるインクジェット式記録ヘッド等の液体噴射ヘッドに適用される。インクジェット式記録ヘッドには、圧電素子の軸方向に伸長、収縮する縦振動モードの圧電アクチュエータを使用したものと、たわみ振動モードの圧電アクチュエータを使用したもの25 の2種類が実用化されている。たわみ振動モードのアクチュエータを使用したものとしては、例えば、振動板の表面全体に亘って成膜技術により均一な圧電体層を形成し、この圧電体層をリングラフィ法により圧力発生室に対応する形状に切り

分けて各圧力発生室毎に独立するように圧電素子を形成したものが知られている。

そして、このような撓み振動モードの圧電素子を有するインクジェット式記録ヘッドには、例えば、特開2000-326503号公報に開示されているように、  
5 圧電素子を構成する下電極を圧力発生室に対向する領域にパターニングすることで、振動板の初期撓みを抑え、圧電素子の駆動による振動板の変位量を増加させたものがある。

圧電素子の製造における従来の脱脂工程では、圧電体の前駆体中に、圧電体結晶の核が形成されにくかった。そのため、結晶化させた際に目的とする結晶を得  
10 することが困難であった。また、ウェハの面内における位置によって昇温レートに  
ばらつきが生じるなど、脱脂条件がまちまちになっていた。そのため、結晶配向  
及び圧電体の特性にもばらつきが生じることがあった。

また、上述したようにパターニングされた下電極上に圧電体膜を形成しようと  
すると、下電極の端部を覆う部分及びその外側に形成される圧電体膜の膜質が悪  
15 く、圧電素子の駆動信頼性が低下するという問題がある。すなわち、下電極上の  
圧電体膜と、下電極の外側の圧電体膜とで結晶性等の特性が異なってしまい、圧  
電体層は下電極の端部近傍で実質的に不連続となる。このため、圧電体膜に電圧  
を印加するとクラック等の破壊が生じてしまうという問題がある。特に、下電極  
の長手方向の端部に対応する領域の圧電体膜が破壊されやすい。

20

### 発明の開示

本発明は、このような事情に鑑み、目的とする良好な結晶性を得ることができると共にその均一性を向上でき、また圧電体膜の破壊を防止でき安定した変位特性が得られる圧電素子及びそれを用いた液体噴射ヘッド並びにこれらの製造方法  
25 を提供することを課題とする。

上記課題を解決する本発明の第1の態様は、基板上に下電極を形成する工程と、この下電極上に圧電体膜を形成する工程と、この圧電体膜上に上電極を形成する工程とを備える圧電素子の製造方法であって、前記圧電体膜を形成する工程は、有機金属化合物のゾルを塗布し、該有機金属化合物のゾルを乾燥させ、これを

脱脂させることにより当該有機金属化合物のゾルをゲル化させ、このゲル化させた有機金属化合物を結晶化させて圧電体層を形成する工程を複数回行なって複数層の圧電体層を積層するものであり、最下層の圧電体層を形成する際、少なくとも初回の脱脂時の昇温レートを  $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以下とすることを特徴とする圧

5 電素子の製造方法にある。

かかる第 1 の態様では、最下層の圧電体層を形成する際、脱脂時の昇温レートを比較的低く抑えることで、最下層の圧電体層内に多数の小さな種結晶が形成される。これにより、膜質が良好な圧電体膜を形成することができる。

本発明の第 2 の態様は、第 1 の態様において、最下層を除く少なくとも 1 層の圧電体層を形成する際、脱脂時の昇温レートを  $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以上とすることを特徴とする圧電素子の製造方法にある。

かかる第 2 の態様では、昇温レートを上げることにより、それ以前に結晶化された圧電体結晶を核として結晶が成長するため、圧電体膜の結晶が不連続となるのを防止できる。

本発明の第 3 の態様は、基板上に下電極を形成する工程と、この下電極上に圧電体膜を形成する工程と、この圧電体膜上に上電極を形成する工程とを備える圧電素子の製造方法であって、前記圧電体膜を形成する工程は、有機金属化合物のゾルを塗布し、該有機金属化合物のゾルを乾燥させ、これを脱脂させることにより当該有機金属化合物のゾルをゲル化させ、このゲル化させた有機金属化合物を結晶化させて圧電体層を形成する工程を複数回行なって複数層の圧電体層を積層するものであり、最下層の圧電体層を形成する際、少なくとも初回の脱脂時の昇温レートを他の圧電体層の脱脂時の昇温レート以下とすることを特徴とする圧電素子の製造方法にある。

かかる第 3 の態様では、最下層の圧電体層を形成する際、脱脂時の昇温レートを比較的低く抑えることで、最下層の圧電体層内に多数の小さな種結晶が形成される。これにより、膜質が良好な圧電体膜を形成することができる。

本発明の第 4 の態様は、第 3 の態様において、前記圧電体膜を形成する工程では、前記基板の略全面に設けられた前記下電極上に最下層の圧電体層である第 1 の圧電体層を形成し、当該下電極及び第 1 の圧電体層を所定形状にパターニング

後に前記下電極及び第1の圧電体層の端面を覆うように他の圧電体層を形成し、前記第1の圧電体層及び当該第1の圧電体層の直上に設けられる第2の圧電体層を形成するための脱脂時の昇温レートを、残りの圧電体層を形成するための脱脂時の昇温レート以下とすることを特徴とする圧電素子の製造方法にある。

5 かかる第4の態様では、圧電体膜の膜質、特に下電極の端面及びその外側の圧電体膜の膜質が向上する。

本発明の第5の態様は、第4の態様において、前記第1及び第2の圧電体層を、有機金属化合物のゾルを一度塗布した後当該ゾルをゲル化させこれを結晶化させることで形成し、残りの圧電体層を、前記有機金属化合物のゾルを二度以上塗布した後当該ゾルをゲル化させこれを結晶化させることで形成することを特徴とする圧電素子の製造方法にある。

かかる第5の態様では、圧電体膜の膜質を向上できると共に製造効率を向上することができる。

本発明の第6の態様は、第4又は5の態様において、前記下電極及び前記第1の圧電体層をパターニングした後に、前記圧電体膜の核となる結晶種を前記第1の圧電体層上からその外側まで連続的に形成することを特徴とする圧電素子の製造方法にある。

かかる第6の態様では、結晶種により第2の圧電体層の結晶構造が一方向に配向して略一様に形成されるため、圧電体膜の膜質が確実に向上する。

20 本発明の第7の態様は、第4～6の何れかの態様において、前記下電極及び前記第1の圧電体層をイオンミーリングによってパターニングすることを特徴とする圧電素子の製造方法にある。

かかる第7の態様では、下電極及び第1の圧電体層を比較的容易に所望の形状にパターニングすることができる。

25 本発明の第8の態様は、基板上に下電極を形成する工程と、この下電極上に圧電体膜を形成する工程と、この圧電体膜上に上電極を形成する工程とを備える圧電素子の製造方法であって、前記圧電体膜を形成する工程は、有機金属化合物のゾルを塗布し、該有機金属化合物のゾルを乾燥させ、これを脱脂させることにより当該有機金属化合物のゾルをゲル化させ、このゲル化させた有機金属化合物を

結晶化させて圧電体層を形成する工程を複数回行なって複数層の圧電体層を積層するものであり、少なくとも初回の結晶化によって形成される圧電体層のための脱脂時の昇温レートを、他の回の結晶化によって形成される圧電体層のための脱脂時の昇温レート以下とすることを特徴とする圧電素子の製造方法にある。

5 かかる第8の態様では、下層側の圧電体層を形成する際、脱脂時の昇温レートを比較的低く抑えることで、圧電体層内に多数の小さな種結晶が形成される。これにより、膜質が良好な圧電体膜を形成することができる。

本発明の第9の態様は、第1～8の何れかの態様において、前記脱脂を行う際に、基板側から加熱することを特徴とする圧電素子の製造方法にある。

10 かかる第9の態様では、比較的均一な温度条件で加熱することができ、均一且つ効率的に脱脂を行うことができる。

本発明の第10の態様は、第1～9の何れかの態様の製造方法により製造した圧電素子を用いることを特徴とする液体噴射ヘッドの製造方法にある。

かかる第10の態様では、吐出特性が向上すると共に均一化されるため、信頼性を向上した液体噴射ヘッドを比較的容易に実現することができる。

本発明の第11の態様は、下電極と、下電極上に形成された圧電体膜と、この圧電体膜上に形成された上電極と、を備えた圧電素子において、前記圧電体膜は、柱状結晶を備えた下層部分と、当該下層部分の柱状結晶と連続し、かつ当該下層部分の柱状結晶より径の大きな柱状結晶を備えた上層部分とを備えていることを特徴とする圧電素子にある。

かかる第11の態様では、圧電体膜の結晶性等の膜質が向上すると共に、膜質が均一化される。

本発明の第12の態様は、第11の態様において、前記下電極が所定形状にパターニングされており、前記圧電体膜を構成する複数層の圧電体層のうち、最下層である第1の圧電体層が前記下電極上のみに形成されると共に、他の圧電体層が前記下電極及び第1の圧電体層の端面を覆って形成され、前記第1の圧電体層及び当該第1の圧電体層の直上に形成される第2の圧電体層が前記下層部分を構成していることを特徴とする圧電素子にある。

かかる第12の態様では、圧電体膜の結晶性等の膜質が向上する。特に、下電

極の端面及びその外側の圧電体膜の膜質が向上し、良好な圧電特性が得られる。

本発明の第13の態様は、第12の態様において、前記第1及び第2の圧電体層のそれぞれの厚さが、他の圧電体層のそれぞれの厚さよりも薄いことを特徴とする圧電素子にある。

5 かかる第13の態様では、圧電体膜の膜質がより確実に向上する。

本発明の第14の態様は、第12又は13の態様において、前記下電極及び前記第1の圧電体層の端面が、その表面に対して所定角度で傾斜する傾斜面となっていることを特徴とする圧電素子にある。

かかる第14の態様では、下電極及び第1の圧電体層の直上に形成される第2の圧電体層等の膜質が向上し、電圧印加による圧電体膜のクラック等の発生が防10止される。

本発明の第15の態様は、第12～14の何れかの態様において、前記圧電体膜の端部近傍に、前記下電極とは電気的に切離された金属層を有することを特徴とする圧電素子にある。

かかる第15の態様では、略均一な加熱条件で結晶化されて圧電体層が形成されるため、膜質が良好な圧電体膜が得られる。

本発明の第16の態様は、第11～15の何れかの態様の圧電素子を液体吐出駆動源として備えていることを特徴とする液体噴射ヘッドにある。

かかる第16の態様では、吐出特性が向上すると共に均一化されるため、信頼20性を向上した液体噴射ヘッドを実現できる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、実施形態1に係るプリンタの構造の説明図である。

第2図は、実施形態1に係る記録ヘッドの概略を示す分解斜視図である。

25 第3図は、実施形態1に係る記録ヘッドの平面図及び断面図である。

第4図は、実施形態1に係る圧電素子の層構造を示す概略断面図である。

第5図は、実施形態1に係る記録ヘッドの製造工程断面図である。

第6図は、実施形態1に係る記録ヘッドの製造工程断面図である。

第7図は、圧電素子の詳細な層構造を示す一部断面図である。

第8図は、実施形態2に係る記録ヘッドの概略を示す分解斜視図である。

第9図は、実施形態2に係る記録ヘッドの平面図及び断面図である。

第10図は、実施形態2に係る記録ヘッドの断面図である。

第11図は、実施形態2に係る記録ヘッドの製造工程断面図である。

5 第12図は、実施形態2に係る記録ヘッドの製造工程断面図である。

第13図は、実施形態2に係る記録ヘッドの製造工程断面図である。

第14図は、実施形態2に係る記録ヘッドの製造工程断面図である。

第15図は、実施形態2に係る記録ヘッドの製造工程断面図である。

第16図は、実施形態3に係る記録ヘッドの平面図及び断面図である。

10

### 本発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照して説明する。

#### (実施形態1)

第1図は、本実施形態の方法により製造される圧電素子を備えたインクジェッ

15 ト式記録ヘッド（液体噴射ヘッドの一例）が使用されるプリンタ（液体噴射装置

の一例）の構造の説明図である。このプリンタには、本体2に、トレイ3、排出

口4および操作ボタン9が設けられている。さらに本体2の内部には、インクジ

エット式記録ヘッド1、供給機構6、制御回路8が備えられている。

インクジェット式記録ヘッド1は、本発明の製造方法で製造された圧電素子を

20 備えている。インクジェット式記録ヘッド1は、制御回路8から供給される吐出

信号に対応して、ノズルから液体であるインクを吐出可能に構成されている。

本体2は、プリンタの筐体であって、用紙5をトレイ3から供給可能な位置に

供給機構6を配置し、用紙5に印字可能なようにインクジェット式記録ヘッド1

を配置している。トレイ3は、印字前の用紙5を供給機構6に供給可能に構成さ

25 れ、排出口4は、印刷が終了した用紙5を排出する出口である。

供給機構6は、モータ600、ローラ601, 602、その他の図示しない機

械構造を備えている。モータ600は、制御回路8から供給される駆動信号に対

応して回転可能になっている。機械構造は、モータ600の回転力をローラ60

1, 602に伝達可能に構成されている。ローラ601および602は、モータ

600の回転力が伝達されると回転するようになっており、回転によりトレイ3に載置された用紙5を引き込み、ヘッド1によって印刷可能に供給するようになっている。

制御回路8は、図示しないCPU、ROM、RAM、インターフェース回路などを備え、図示しないコネクタを介してコンピュータから供給される印字情報に5 対応させて、駆動信号を供給機構6に供給したり、吐出信号をインクジェット式記録ヘッド1に供給したりできるようになっている。また、制御回路8は操作パネル9からの操作信号に対応させて動作モードの設定、リセット処理などが行えるようになっている。

10 次に、このようなプリンタに搭載されるインクジェット式記録ヘッドの構造について説明する。なお、第2図は、本発明の実施形態1に係るインクジェット式記録ヘッドの概略を示す分解斜視図であり、第3図は、第2図の平面図及びA-A'断面図である。第4図は、圧電素子の層構造を示す概略断面図である。

15 図示するように、流路形成基板10は、本実施形態では面方位(110)のシリコン単結晶基板からなり、その一方の面には予め熱酸化により形成した二酸化シリコンからなる、厚さ1~2μmの弾性膜50が形成されている。流路形成基板10には、複数の圧力発生室12がその幅方向に並設されている。また、流路形成基板10の圧力発生室12の長手方向外側の領域には連通部13が形成され、連通部13と各圧力発生室12とが、各圧力発生室12毎に設けられたインク20 供給路14を介して連通されている。なお、連通部13は、後述するリザーバ形成基板30のリザーバ部31と連通して各圧力発生室12の共通のインク室となるリザーバ100の一部を構成する。インク供給路14は、圧力発生室12よりも狭い幅で形成されており、連通部13から圧力発生室12に流入するインクの流路抵抗を一定に保持している。

25 なお、このような圧力発生室12等が形成される流路形成基板10の厚さは、圧力発生室12を配設する密度に合わせて最適な厚さを選択することが好ましい。例えば、1インチ当たり180個(180 dpi)程度に圧力発生室12を配置する場合には、流路形成基板10の厚さは、180~280μm程度、より望ましくは、220μm程度とするのが好適である。また、例えば、360 dpi

程度と比較的高密度に圧力発生室12を配置する場合には、流路形成基板10の厚さは、100μm以下とするのが好ましい。これは、隣接する圧力発生室12間の隔壁11の剛性を保ちつつ、配列密度を高くできるからである。

また、流路形成基板10の開口面側には、各圧力発生室12のインク供給路14とは反対側の端部近傍に連通するノズル開口21が穿設されたノズルプレート20が接着剤や熱溶着フィルム等を介して固着されている。なお、ノズルプレート20は、厚さが例えば、0.1～1mmで、線膨張係数が300°C以下で、例えば2.5～4.5 [×10<sup>-6</sup>/°C] であるガラスセラミックス、シリコン単結晶基板又は不鏽鋼などからなる。

一方、第4図に示すように、このような流路形成基板10の開口面とは反対側には、上述したように、厚さが例えば約1.0μmの弹性膜50が形成され、この弹性膜50上には、厚さが例えば、約0.4μmの絶縁体膜55が形成されている。さらに、この絶縁体膜55上には、厚さが例えば、約0.2μmの下電極膜60と、厚さが例えば、約1.0μmの圧電体層70と、厚さが例えば、約0.05μmの上電極膜80とが、後述するプロセスで積層形成されて、圧電素子300を構成している。ここで、圧電素子300は、下電極膜60、圧電体層70及び上電極膜80を含む部分をいう。一般的には、圧電素子300の何れか一方の電極を共通電極とし、他方の電極及び圧電体層70を各圧力発生室12毎にパターニングして構成する。そして、ここではパターニングされた何れか一方の電極及び圧電体層70から構成され、両電極への電圧の印加により圧電歪みが生じる部分を圧電体能動部という。本実施形態では、下電極膜60は圧電素子300の共通電極とし、上電極膜80を圧電素子300の個別電極としているが、駆動回路や配線の都合でこれを逆にしても支障はない。何れの場合においても、各圧力発生室毎に圧電体能動部が形成されることになる。また、ここでは、圧電素子300と当該圧電素子300の駆動により変位が生じる振動板とを合わせて圧電アクチュエータと称する。

ここで、下電極膜60は、流路形成基板10上に形成される複数の圧電素子300の共通電極として機能するように、本実施形態では、絶縁体膜55と同じ領域に形成されており、振動板の役割も兼ねている。また、この下電極膜60の材

料としては、導電性を有する材料、例えば、白金、イリジウム等が好適である。これは、後述するようにスパッタリング法やゾルーゲル法で成膜する圧電体膜70は、成膜後に大気雰囲気下又は酸素雰囲気下で600～1000°C程度の温度で焼成して結晶化させる必要があるからである。

5 また、圧電体膜70の組成は、例えばジルコニウム酸チタン酸鉛 (Pb (Zr<sub>0.56</sub>、Ti<sub>0.44</sub>)O<sub>3</sub> : PZT) 等の圧電性セラミックスを用いる。その他、チタン酸鉛ランタン ((Pb, La)TiO<sub>3</sub>)、ジルコニウム酸鉛ランタン ((Pb, La)ZrO<sub>3</sub>) またはマグネシウムニオブ酸ジルコニウム酸チタン酸鉛 (Pb (Mg, Nb) (Zr, Ti)O<sub>3</sub> : PMN-PZT)、ジルコニウム酸チタン酸バリウム (Ba (Zr, Ti)O<sub>3</sub> : BZT) などでもよい。また、上電極膜80の材料としては、導電性を有する材料であれば、特に限定されないが、例えば、本実施形態では、イリジウム (Ir) を用いている。

なお、このような圧電素子300が形成された流路形成基板10上には、各圧力発生室12の共通のインク室となるリザーバ100の少なくとも一部を構成するリザーバ部31を有するリザーバ形成基板30が接合されている。さらに、このリザーバ形成基板30上には、剛性が低く可撓性を有する材料で形成される封止膜41と金属等の硬質の材料で形成される固定板42とからなるコンプライアンス基板40が接合されている。なお、固定板42のリザーバ100に対向する領域は、厚さ方向に完全に除去された開口部43となっており、リザーバ100の一方面は封止膜41のみで封止されている。

このような本実施形態のインクジェット式記録ヘッドは、図示しない外部インク供給手段からインクを取り込み、リザーバ100からノズル開口21に至るまで内部をインクで満たした後、図示しない駆動回路からの記録信号に従い、外部配線を介して圧力発生室12に対応するそれぞれの下電極膜60と上電極膜80との間に電圧を印加し、弾性膜50、絶縁体膜55、下電極膜60及び圧電体層70をたわみ変形させることにより、各圧力発生室12内の圧力が高まりノズル開口21からインク滴が吐出する。

以下、このような本実施形態に係るインクジェット式記録ヘッドの製造方法、特に、圧電素子の製造方法について第5図～第7図を参照して説明する。まず、

第5図 (a) に示すように、流路形成基板10となるシリコンウェハ110を約1100°Cの拡散炉で熱酸化して弹性膜50及びマスク膜51を構成する二酸化シリコン膜52を全面に形成する。次いで、第5図 (b) に示すように、弹性膜50 (二酸化シリコン膜52) 上に、ジルコニウム (Zr) 層を形成後、例えば5、500～1200°Cの拡散炉で熱酸化して酸化ジルコニウム (ZrO<sub>2</sub>) からなる絶縁体膜55を形成する。次いで、第5図 (c) に示すように、例えば、白10 金とイリジウムとからなる下電極膜60を絶縁体膜55上に形成する。また、図示しないが、下電極膜60上に、チタン又は酸化チタンからなる結晶種層を好ましくは2nm～200nm程度、更に好ましくは、5nmの厚みで形成する。このチタン種層の形成には、例えば公知の直流スパッタ法等を用いる。この種層は15 一様の厚みで形成するが、場合によっては島状となっても構わない。

なお、下電極膜60と絶縁体膜55との間にも、例えば、厚さが20nm程度のチタン膜又は酸化チタン膜 (密着層: 図示せず) を更に形成するようにしてもよい。この密着層を設けることにより、絶縁体膜55と下電極膜60との密着性15 を向上させることができる。

次に、第5図 (d) に示すように、下電極膜60上に圧電体前駆体膜711'を成膜する。圧電体前駆体膜711'は、後述の処理で結晶化されて第1の圧電体層711となる以前の、非晶質膜として構成される。本実施例ではPZT前駆体膜をゾルーゲル法で成膜する。

ゾルーゲル法とは、金属アルコキシド等の金属有機化合物を溶液系で加水分解20 、重縮合させるものである。具体的には、まず、基板上に金属有機化合物を含む溶液 (ゾル) 711" を塗布し、乾燥させる。用いられる金属有機化合物としては、無機酸化物を構成する金属のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等のアルコキシドやアセテート化合物等が挙げられる。硝酸塩、しゅう酸塩、過塩素酸塩等の無機塩でも良い。

本実施形態においては、PZT膜の出発原料として、Pb (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O、Zr (t-OCH<sub>3</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、Ti (i-OCH<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>の混合溶液 (ゾル) を用意する。この混合溶液を1500rpmで0.1μmの厚さにスピンドルコーティングする。塗布した段階では、PZTを構成する各金属原子は有機金属

錯体として分散している。

塗布後、一定温度で一定時間乾燥させ、ゾルの溶媒を蒸発させる。例えば、乾燥温度は例えば150°C以上200°C以下に設定する。好ましくは、180°Cで乾燥させる。乾燥時間は例えば5分以上15分以下にする。好ましくは10分程度乾燥させる。

乾燥後、さらに大気雰囲気下において一定の脱脂温度で一定時間脱脂する。なお、ここで言う脱脂とは、ゾル膜の有機成分、例えば、NO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等を離脱させることである。脱脂温度は、300°C以上500°C以下の範囲が好ましい。この範囲より高い温度では結晶化が始まってしまい、この範囲より低い温度では、十分な脱脂が行えないからである。好ましくは360°C～400°C程度に設定する。脱脂時間は、例えば5分以上90分以下にする。この範囲より長い時間では膜内部の結晶化が行われない状態で膜表面のみの結晶化が始まってしまい、この範囲より短い時間では十分に脱脂されないからである。好ましくは10分程度脱脂させる。脱脂により金属に配位している有機物が金属から解離し酸化燃焼反応を生じ、大気中に飛散する。

最初の脱脂、すなわち、第1の圧電体層711を形成するための脱脂では、少なくとも初回の脱脂時の昇温レートを500°C/min以下としている。昇温レートを低くしてゆっくり加熱することにより、脱脂条件が均一となるようにし、塗布したゾル711"内に多数の小さな種結晶を生じさせることができる。昇温レートを500°C/min以下に制御するには、ゾルの塗布された常温の基板を、例えば常温のアルミニウム基板上に置き、これを400°Cに加熱されたホットプレート上に置けばよい。これにより昇温レートは約430°C/minとなる。ゾルが塗布された面をホットプレートの載置面と反対側にすることにより、基板側から加熱することができるため、均一かつ効率的に脱脂を行なうことができる。

以上の塗布・乾燥・脱脂の工程を所定回数、例えば2回繰り返して2つのゲル層からなる第1の圧電体前駆体膜711'を形成する(第5図(e))。この場合、2回目の脱脂工程でも、初回の脱脂工程と同様に500°C/min以下の昇温レートで加熱することが望ましい。なお、これら塗布・乾燥・脱脂の繰り返し

回数は2回に限らず、1回のみでもよいし、3回以上でもよい。

次に、上記の工程によって得られた第1の圧電体前駆体膜711'を加熱処理することによって結晶化させ、第1の圧電体層711を形成する(第5図(f))。焼結条件は材料により異なるが、本実施形態ではO<sub>2</sub>雰囲気下において、7500°Cで30分間加熱を行う。加熱装置としては、拡散炉を使用することができるほか、RTA(Rapid Thermal Annealing)装置でもよい。この結晶化により、第1の圧電体層711が形成される。本実施形態によれば、結晶化されたPZTは(100)面配向度が80%以上を示すため、圧電特性に優れた圧電体膜を形成することができる。しかも基板面内のばらつきが少なく基板全体にわたって良好な特性を得ることができる。

次に、ゾルの塗布・乾燥・脱脂を2回繰返し、更に結晶化させるという上述と同様の工程を、5回繰り返すことで所定厚さの圧電体膜70を形成する。例えば、ゾルの塗布1回あたりの膜厚が0.1μm程度の場合には、圧電体膜70全体の膜厚は約1μmとなる。第7図は、圧電素子の詳細な層構造を示す一部断面図である。最初の結晶化工程で形成された第1の圧電体層711の上に、複数層の圧電体層712～715が積層される。

初回の結晶化より後に行なわれる脱脂工程では、昇温レートを1000°C/min以上とする。昇温レートを1000°C/min以上に制御するには、ゾルの塗布された常温の基板を例えば400°Cに加熱されたホットプレート上に直接置けばよい。これにより昇温レートは約2500°C/minとなる。

昇温レートを初回より高くして速く加熱することで、ゾル膜内には種結晶が生じにくくなる。種結晶が生じにくいため、それ以前に結晶化された圧電体結晶を核として、後の結晶化工程における結晶成長が行なわれる。従って、圧電体結晶が上下層で不連続になることを防止することができる。以上のように、初回の脱脂時の昇温レートを、他の回の脱脂時の昇温レートより低くして加熱することにより、第1の圧電体層711には粒径の小さな柱状結晶が形成され、2層目以降の圧電体層712～715には第1の圧電体層711の柱状結晶と連続し且つこれより粒径の大きな柱状結晶が形成される。また、本実施形態によれば、結晶化されたPZTは下層の影響を受けて(100)面配向度が80%以上となり、し

かも基板面内のばらつきを小さくすることができる。

次いで、第6図(a)に示すように、このように形成された圧電体膜70上に上電極膜80を形成する。具体的には、上電極膜80として白金(Pt)をDCスパッタ法で、0.05μm程度の膜厚に成膜する。

5 次に、上電極膜80上にレジストをスピンドルコートした後、インク室が形成されるべき位置に合わせて露光・現像してパターニングする。残ったレジストをマスクとして上電極膜80、圧電体膜70をイオンミリング等でエッティングする(第6図(b))。

その後、第6図(c)に示すように、流路形成基板10に圧力発生室12を形成する。具体的には、流路形成基板10の表面に設けられたマスク膜51を所定形状にパターニングし、このマスク膜51をエッティングマスクとして、例えば平行平板型反応性イオンエッティング等の活性気体を用いたドライエッティングにより、予め定められた深さまで、本実施形態では、流路形成基板10を貫通するまでエッティングして圧力発生室12を形成する。なお、エッティングされずに残った部分が隔壁11となる。

20 最後に、第6図(d)に示すように、樹脂等を用いてノズルプレート20を流路形成基板10に接合する。ノズルプレート20を流路形成基板10に接合する際には、ノズル開口21が圧力発生室12の各々の空間に対応して配置されるよう位置合せする。以上の工程により、インクジェット式記録ヘッドが形成される。

#### (実施形態2)

第8図は、本発明の実施形態2に係るインクジェット式記録ヘッドの概略を示す分解斜視図であり、第9図は、第8図の平面図及びB-B'断面図であり、第10図は、圧電素子の層構造を示す概略図である。なお、実施形態1で説明した部材と同一の部材には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

本実施形態は、圧電素子の層構造の他の例であり、具体的には、第8図～第10図に示すように、圧電素子300を構成する下電極膜60Aは、圧力発生室12の両端部近傍でそれぞれパターニングされ、圧力発生室12の並設方向に沿つて連続的に設けられている。また、本実施形態では、各圧力発生室12に対向す

る領域の下電極膜 60A の端面は、流路形成基板 10 の表面に対して所定角度で傾斜する傾斜面となっている。

圧電体膜 70A は、各圧力発生室 12 毎に独立して設けられ、第 10 図に示すように、複数層、本実施形態では、6 層の圧電体層 721～726 で構成され、

5 それらのうちの最下層である第 1 の圧電体層 721 は下電極膜 60A 上のみに設けられている。そして、この第 1 の圧電体層 721 の端面は、下電極膜 60A の端面に連続する傾斜面となっている。また、この第 1 の圧電体層 721 上に形成される第 2～第 6 の圧電体層 722～726 は、第 1 の圧電体層 721 上から絶縁体膜 55 上まで、第 1 の圧電体層 721 及び下電極膜 60A の傾斜した端面を 10 覆って設けられている。

ここで、第 1 の圧電体層 721 及びこの第 1 の圧電体層 721 上に形成される第 2 の圧電体層 722 は、残りの第 3～第 6 の圧電体層 723～726 よりも結晶密度が高くなるように形成されている。すなわち、圧電体膜 70A の上層部分である第 3～第 6 の圧電体層 723～726 は、下層部分である第 1 及び第 2 の 15 圧電体層 721, 722 の柱状結晶よりも径の大きな柱状結晶を備えている。これにより、各圧電体層 721～726 の結晶の配向性、緻密性が向上し、圧電体膜 70A の膜質を著しく向上することができる。

また、第 1 の圧電体層 721 及び第 2 の圧電体層 722 は、他の第 3～第 6 の圧電体層 723～726 よりも薄く形成されていることが好ましい。例えば、本実施形態では、第 1 及び第 2 の圧電体層 721, 722 が、約 0.1  $\mu\text{m}$  の厚さで形成され、他の第 3～第 6 の圧電体層 723～726 が、約 0.2  $\mu\text{m}$  の厚さで形成されている。

なお、このような圧電体膜 70A 上に設けられた上電極膜 80 には、本実施形態では、例えば、金 (Au) 等からなる絶縁体膜 55 上まで延設されるリード電極 90 がそれぞれ接続されている。

また、本実施形態では、流路形成基板 10 に接合されるリザーバ形成基板 30A には、圧電素子 300 に対向する領域に、圧電素子 300 の運動を阻害しない程度の空間を確保した状態で、その空間を密封可能な圧電素子保持部 32 が設けられている。そして、各圧電素子 300 は、この圧電素子保持部 32 内に密封さ

れて外部環境と遮断されている。また、リザーバ形成基板30Aのリザーバ部31と圧電素子保持部32との間の領域には、リザーバ形成基板30Aを厚さ方向に貫通する貫通孔33が設けられ、各圧電素子300から引き出されたリード電極90は、その端部近傍が貫通孔33内で露出されるようになっている。

5 以下、このような本実施形態に係るインクジェット式記録ヘッドの製造方法、特に、圧電素子の製造方法について説明する。なお、第11図～第15図は、本実施形態に係るインクジェット式記録ヘッドの製造工程断面図である。

まず、第11図(a)～第11図(c)に示すように、実施形態1と同様に、シリコンウェハ110に、弾性膜50及びマスク膜51となる二酸化シリコン膜52、絶縁体膜55及び下電極膜60Aを形成する。次いで、第12図(a)に示すように、下電極膜60A上に、チタン又は酸化チタンからなる結晶種(層)65を形成する。なお、本実施形態では、この結晶種を島状に形成した。次いで、第12図(b)に示すように、未結晶の圧電体前駆体膜721'を所定の厚さ、本実施形態では、0.1μm程度の厚さで成膜する。なお、この圧電体膜前駆体膜721'は、実施形態1と同様に、ゾルゲル法、すなわち、金属有機化合物を含む溶液(ゾル)を所定厚さに塗布後、乾燥及び脱脂することにより形成する。

ここで、本実施形態では、この脱脂時の昇温レートを、後の工程で形成される第3～第6の圧電体層723～726の場合よりも低くしている。この脱脂時の昇温レートは、具体的には、例えば、250°Cから300°Cに上昇する際に1.5～2°C/秒程度の昇温レートであることが好ましい。これにより、圧電体前駆体膜721'に結晶核を多く発生させることができるために、後述する焼成工程を経て得られる第1の圧電体層721の緻密性及び配向性が向上する。

そして、このように圧電体前駆体膜721'が形成されたシリコンウェハ110を所定の拡散炉に挿入し、圧電体前駆体膜721'を約700°Cの高温で焼成して結晶化することにより、下電極膜60Aに最も近い第1の圧電体層721を形成する。

次に、下電極膜60Aと第1の圧電体層721とを同時にパターニングする。具体的には、まず第12図(c)に示すように、第1の圧電体層721上にレジ

ストを塗布してマスクを用いて露光し現像することにより所定パターンのレジスト膜200を形成する。ここで、レジストは、例えば、ネガレジストをスピンドル法等により塗布して形成し、レジスト膜200は、その後、所定のマスクを用いて露光・現像・ベークを行うことにより形成する。勿論、ネガレジストの代わりにポジレジストを用いてもよい。また、本実施形態では、レジスト膜200の端面201が所定角度で傾斜するように形成している。このレジスト膜200の端面の傾斜角度は、ポストベークの時間が長いほど小さくなる。また、過剰に露光することによっても傾斜角度を調整することができる。

そして、第13図(a)に示すように、このようなレジスト膜200を介して下電極膜60A及び第1の圧電体層721をイオンミリングによってパターニングする。このとき、これら下電極膜60A及び第1の圧電体層721は、レジスト膜200の傾斜した端面201に沿ってパターニングされ、これらの端面は、振動板に対して所定角度で傾斜する傾斜面となる。このように下電極膜60A及び第1の圧電体層721の端面を傾斜面とすることで、第1の圧電体層721上に他の圧電体層を良好な膜質で形成することができる。

次に、第13図(b)に示すように、第1の圧電体層721上を含むシリコンウェハ110の全面に、再び結晶種(層)65Aを形成後、スピンドル法等により圧電体前駆体膜722'を所定厚さ、本実施形態では、約0.1μmの厚さで形成する。そして、この圧電体前駆体膜722'を乾燥・脱脂・焼成することにより第2の圧電体層722を形成する。なお、この第2の圧電体層722となる圧電体前駆体膜722'の脱脂も、第1の圧電体層721の場合と同様に、圧電体前駆体膜722'の昇温レートは比較的低くすることが好ましい。これにより、圧電体前駆体膜722'に結晶核を多数良好に発生させることができる。すなわち、下電極膜60Aに対向する領域から絶縁体膜55に対向する領域まで多数の結晶核が略均等に形成された第2の圧電体層722が得られる。

次いで、第13図(c)に示すように、この第2の圧電体層722上に圧電体前駆体膜723'を所定の厚さ、本実施形態では、0.2μmの厚さで形成する。一度の塗布による圧電体前駆体膜の厚さは、約0.1μm程度であるため、本実施形態では、二度の塗布・乾燥・脱脂により所望の厚さの圧電体前駆体膜72

3'を得ている。そして、この圧電体前駆体膜723'を焼成して結晶化させて第3の圧電体層723とする。そして、このように、二度の塗布・乾燥・脱脂によって圧電体前駆体膜を形成する工程と、その圧電体前駆体膜を焼成する工程とを複数回、本実施形態では、4回繰り返すことにより、第3～第6の圧電体層723～726を形成する。これにより、複数層の圧電体層721～726からなり、厚さが約1μmの圧電体膜70Aが形成される。

なお、これら第3～第6の圧電体層723～726となる圧電体前駆体膜723'～726'を脱脂する際には、上述したように、その昇温レートを比較的高くすることが好ましく、例えば、本実施形態では、第1及び第2の圧電体層721, 722となる圧電体前駆体膜721', 722'を脱脂する際の昇温レートよりも高くしている。

そして、このように圧電体膜70Aを形成した後は、第14図(a)に示すように、上電極膜80を積層形成し、圧電体膜70A及び上電極膜80を各圧力発生室12に対向する領域内にパターニングして圧電素子300を形成する(第15図(b))。

以上説明したように、本実施形態では、圧電体膜70Aを構成する第1及び第2の圧電体層721, 722を形成する際に、比較的低い昇温レートで圧電体前駆体膜721', 722'を脱脂し、且つ残りの第3～第6の圧電体層723～726を形成する際に、比較的高い昇温レートで圧電体前駆体膜723'～726'を脱脂するようにした。これにより、第1及び第2の圧電体層721, 722は、結晶核が多く発生し結晶の緻密性、配向性が大幅に向上する。また、残りの第3～第6の圧電体層723～726の結晶は、第2の圧電体層722の結晶を核として連続的に良好に形成される。したがって、圧電体膜70Aの膜質が向上すると共に、全ての部分の膜質が略均一となる。よって、圧電素子300に電圧を印加した際に良好な変位特性が得られ、また、比較的高い電圧を印加しても圧電体膜70Aが破壊されることはなく、信頼性に優れた圧電素子300が得られる。

なお、その後は、第15図(a)に示すように、金(Au)からなる金属層をシリコンウェハ110の全面に亘って形成後、例えば、レジスト等からなるマス

クパターン（図示なし）を介してこの金属層を各圧電素子300毎にパターニングすることによってリード電極90を形成する。そして、このようにして膜形成を行った後、第15図（b）に示すように、シリコンウェハ110にリザーバ形成基板30Aを接合後、圧力発生室12等を形成する。本実施形態では、シリコンウェハ110を異方性エッチングすることにより圧力発生室12等を形成している。その後、シリコンウェハ110に、上述したノズルプレート20及びコンプライアンス基板40を接着して一体化し、シリコンウェハ110を第8図に示すような一つのチップサイズの流路形成基板10毎に分割することによってインクジェット式記録ヘッドとする。

なお、本実施形態では、下電極膜60Aが並設された圧力発生室12に対応する領域に亘って連続的に設けられているが、これに限定されず、例えば、下電極膜を櫛歯状に形成し、各圧力発生室に対向する領域の下電極膜が実質的に独立するようにしてもよい。

（実施形態3）

第16図は、実施形態3に係るインクジェット式記録ヘッドの平面図及び断面図である。

本実施形態は、圧電体膜70Aの端部近傍の振動板上に金属層を設けるようにした例であり、金属層が設けられている以外は、実施形態2と同様である。具体的には、第16図に示すように、圧電体膜70Aの長手方向端部近傍に、下電極膜60Aと同一の層からなるが下電極膜60Aとは電気的に切断された金属層61Aが設けられている。そして、圧電体膜70Aは、これらの金属層61A上の一部までそれぞれ延設されている。

なお、本実施形態では、圧電体膜70Aのリード電極90側の端部近傍に設けられる金属膜61Aは、各圧電素子毎に分離して設けられており、リード電極90がこの金属層61A上に延設されている。一方、リード電極90とは反対側の端部近傍に設けられる金属層61Bは、複数の圧電素子300に対応する領域に連続的に設けられている。

このような構成では、圧電体前駆体膜を焼成する際に、圧電体前駆体膜を略均一に加熱することができ、均一な圧電特性を有する圧電体膜70Aを形成できる

。すなわち、酸化ジルコニウムからなる絶縁体膜55は、下電極膜60Aに比べて近赤外線の吸収率が低いため、下電極膜60Aが形成されていない領域では、焼成時に温度上昇が鈍くなる。このため圧電体膜70Aの下電極膜60Aに対応する領域とそれ以外の領域とで、圧電特性が均一にならない場合がある。しかしながら、本実施形態では、圧電体膜70Aの両端部に対応する領域に金属層61A, 61Bを設けるようにしたので、焼成時に圧電体前駆体膜を均一に加熱することができ、全体的に均一な圧電特性を有する圧電体膜70Aを形成することができる。

#### (他の実施形態)

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明の構成は上述したものに限定されるものではない。

例えば、上述の実施形態では、インクジェット式記録ヘッドを一例として説明したが、例えば、液晶ディスプレイ等のカラーフィルタの製造に用いられる色材噴射ヘッド、有機ELディスプレイ、FED（面発光ディスプレイ）等の電極形成に用いられる電極材料噴射ヘッド、バイオchip製造に用いられる生体有機物噴射ヘッド等、種々の液体を噴射するヘッドに適用することができる。また、本発明の圧電素子は、勿論、液体噴射ヘッドだけでなく、たわみ振動モードのアクチュエータを使用した装置であれば、あらゆる装置に適用が可能である。

#### 20 産業上の利用可能性

本発明によれば、目的とする良好な結晶性を得ることができ、且つ圧電特性の面内均一性を向上することのできる圧電素子の製造方法を提供し、かかる均一性を向上した圧電素子を提供することが可能となる。また、比較的高い電圧を印加しても圧電体膜が破壊されることのない信頼性に優れた圧電素子が得られる。

## 請求の範囲

1. 基板上に下電極を形成する工程と、この下電極上に圧電体膜を形成する工程と、この圧電体膜上に上電極を形成する工程とを備える圧電素子の製造方法で

5 あって、

前記圧電体膜を形成する工程は、有機金属化合物のゾルを塗布し、該有機金属化合物のゾルを乾燥させ、これを脱脂させることにより当該有機金属化合物のゾルをゲル化させ、このゲル化させた有機金属化合物を結晶化させて圧電体層を形成する工程を複数回行なって複数層の圧電体層を積層するものであり、

10 最下層の圧電体層を形成する際、少なくとも初回の脱脂時の昇温レートを 50 0 °C/m i n 以下とすることを特徴とする圧電素子の製造方法。

2. 請求の範囲 1において、最下層を除く少なくとも 1 層の圧電体層を形成する際、脱脂時の昇温レートを 1 0 0 0 °C/m i n 以上とすることを特徴とする圧

15 電素子の製造方法。

3. 基板上に下電極を形成する工程と、この下電極上に圧電体膜を形成する工程と、この圧電体膜上に上電極を形成する工程とを備える圧電素子の製造方法で

あって、

20 前記圧電体膜を形成する工程は、有機金属化合物のゾルを塗布し、該有機金属化合物のゾルを乾燥させ、これを脱脂させることにより当該有機金属化合物のゾルをゲル化させ、このゲル化させた有機金属化合物を結晶化させて圧電体層を形成する工程を複数回行なって複数層の圧電体層を積層するものであり、

最下層の圧電体層を形成する際、少なくとも初回の脱脂時の昇温レートを他の  
25 圧電体層の脱脂時の昇温レート以下とすることを特徴とする圧電素子の製造方法

。

4. 請求の範囲 3において、前記圧電体膜を形成する工程では、前記基板の略全面に設けられた前記下電極上に最下層の圧電体層である第 1 の圧電体層を形成

し、当該下電極及び第1の圧電体層を所定形状にパターニング後に前記下電極及び第1の圧電体層の端面を覆うように他の圧電体層を形成し、

前記第1の圧電体層及び当該第1の圧電体層の直上に設けられる第2の圧電体層を形成するための脱脂時の昇温レートを、残りの圧電体層を形成するための脱脂時の昇温レート以下とすることを特徴とする圧電素子の製造方法。

5

5. 請求の範囲4において、前記第1及び第2の圧電体層を、有機金属化合物のゾルを一度塗布した後当該ゾルをゲル化させこれを結晶化させることで形成し、残りの圧電体層を、前記有機金属化合物のゾルを二度以上塗布した後当該ゾルをゲル化させこれを結晶化させることで形成することを特徴とする圧電素子の製造方法。

10

6. 請求の範囲4又は5において、前記下電極及び前記第1の圧電体層をパターニングした後に、前記圧電体膜の核となる結晶種を前記第1の圧電体層上から15 その外側まで連続的に形成することを特徴とする圧電素子の製造方法。

15

7. 請求の範囲4～6の何れかにおいて、前記下電極及び前記第1の圧電体層をイオンミリングによってパターニングすることを特徴とする圧電素子の製造方法。

20

8. 基板上に下電極を形成する工程と、この下電極上に圧電体膜を形成する工程と、この圧電体膜上に上電極を形成する工程とを備える圧電素子の製造方法であって、

前記圧電体膜を形成する工程は、有機金属化合物のゾルを塗布し、該有機金属化合物のゾルを乾燥させ、これを脱脂させることにより当該有機金属化合物のゾルをゲル化させ、このゲル化させた有機金属化合物を結晶化させて圧電体層を形成する工程を複数回行なって複数層の圧電体層を積層するものであり、

少なくとも初回の結晶化によって形成される圧電体層のための脱脂時の昇温レートを、他の回の結晶化によって形成される圧電体層のための脱脂時の昇温レートを、

ト以下とすることを特徴とする圧電素子の製造方法。

9. 請求の範囲 1～8 の何れかにおいて、前記脱脂を行う際に、基板側から加熱することを特徴とする圧電素子の製造方法。

5

10. 請求の範囲 1～9 の何れかの製造方法により製造した圧電素子を用いることを特徴とする液体噴射ヘッドの製造方法。

11. 下電極と、下電極上に形成された圧電体膜と、この圧電体膜上に形成された上電極と、を備えた圧電素子において、

前記圧電体膜は、柱状結晶を備えた下層部分と、当該下層部分の柱状結晶と連続し、かつ当該下層部分の柱状結晶より径の大きな柱状結晶を備えた上層部分とを備えていることを特徴とする圧電素子。

15 12. 請求の範囲 1 1において、前記下電極が所定形状にパターニングされており、前記圧電体膜を構成する複数層の圧電体層のうち、最下層である第 1 の圧電体層が前記下電極上のみに形成されると共に、他の圧電体層が前記下電極及び第 1 の圧電体層の端面を覆って形成され、

前記第 1 の圧電体層及び当該第 1 の圧電体層の直上に形成される第 2 の圧電体層が前記下層部分を構成していることを特徴とする圧電素子。

13. 請求の範囲 1 2において、前記第 1 及び第 2 の圧電体層のそれぞれの厚さが、他の圧電体層のそれぞれの厚さよりも薄いことを特徴とする圧電素子。

25 14. 請求の範囲 1 2 又は 1 3において、前記下電極及び前記第 1 の圧電体層の端面が、その表面に対して所定角度で傾斜する傾斜面となっていることを特徴とする圧電素子。

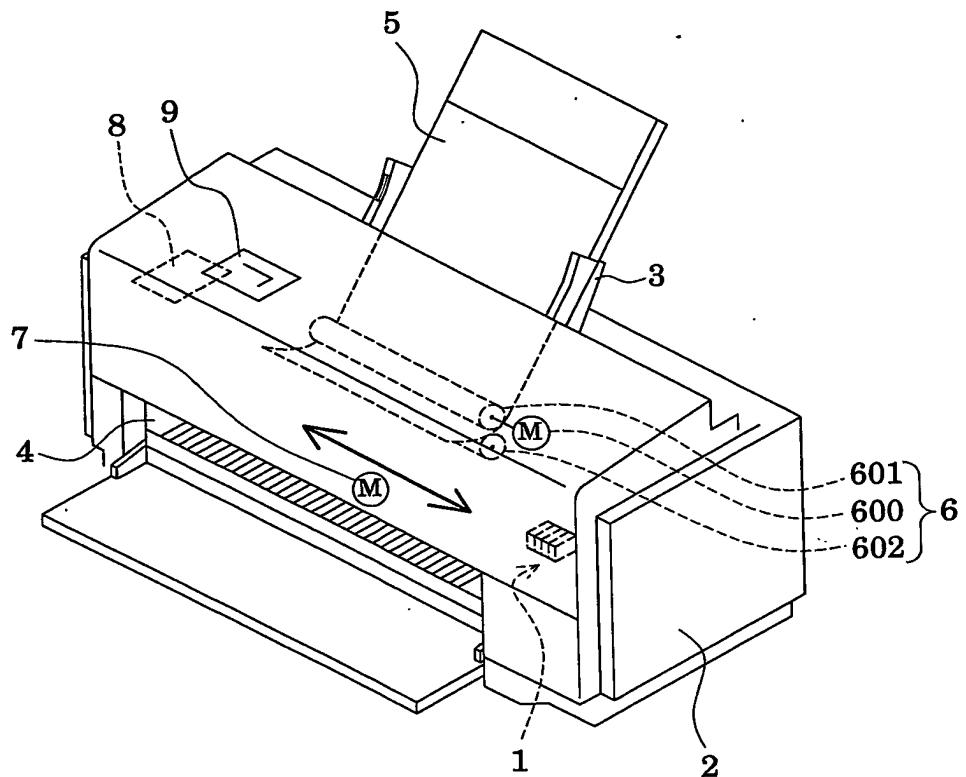
15. 請求の範囲 1 2～1 4 の何れかにおいて、前記圧電体膜の端部近傍に、

前記下電極とは電気的に切断された金属層を有することを特徴とする圧電素子。

16. 請求の範囲 11～15 の何れかの圧電素子を液体吐出駆動源として備えていることを特徴とする液体噴射ヘッド。

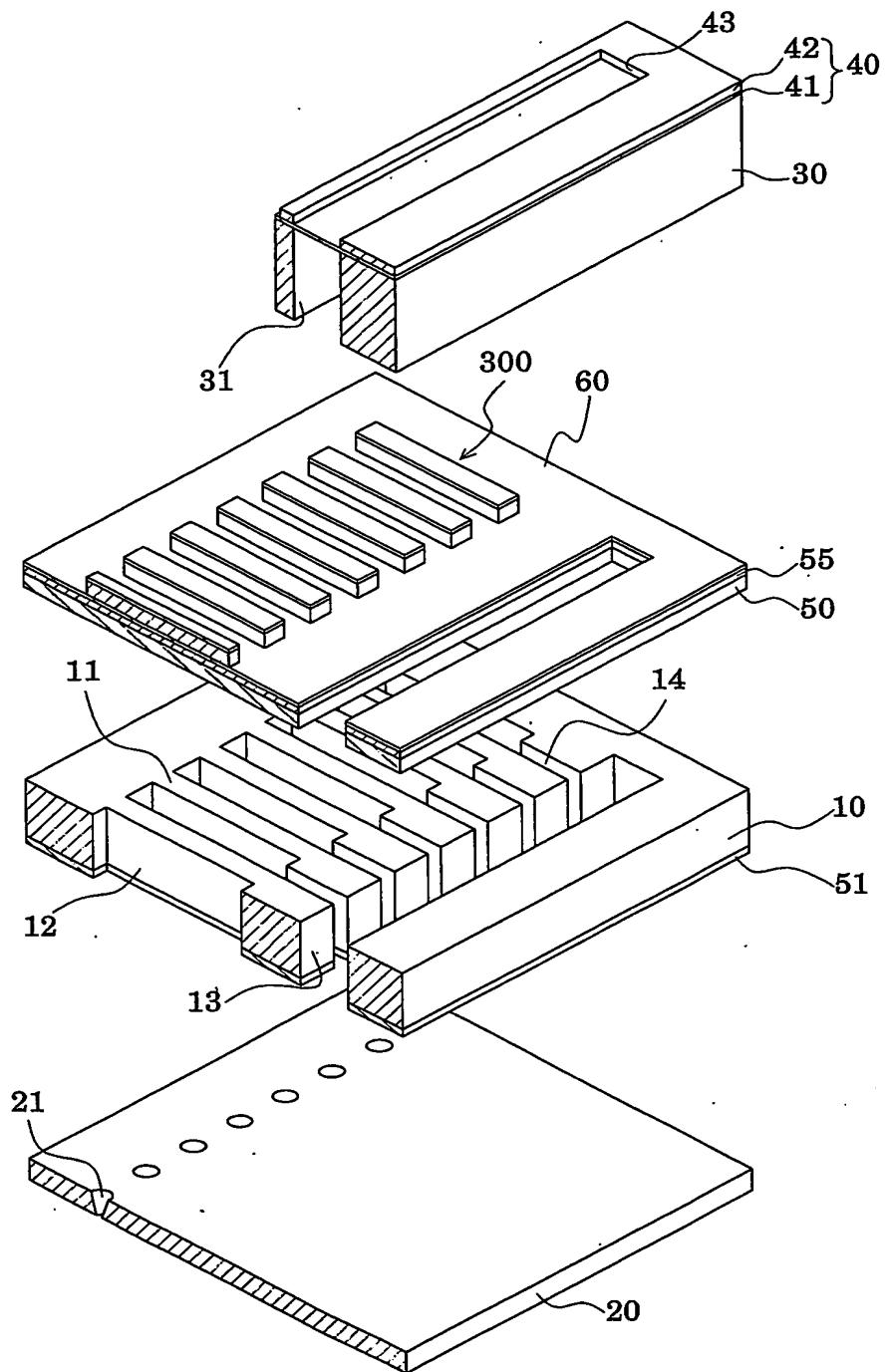
1/16

第1図



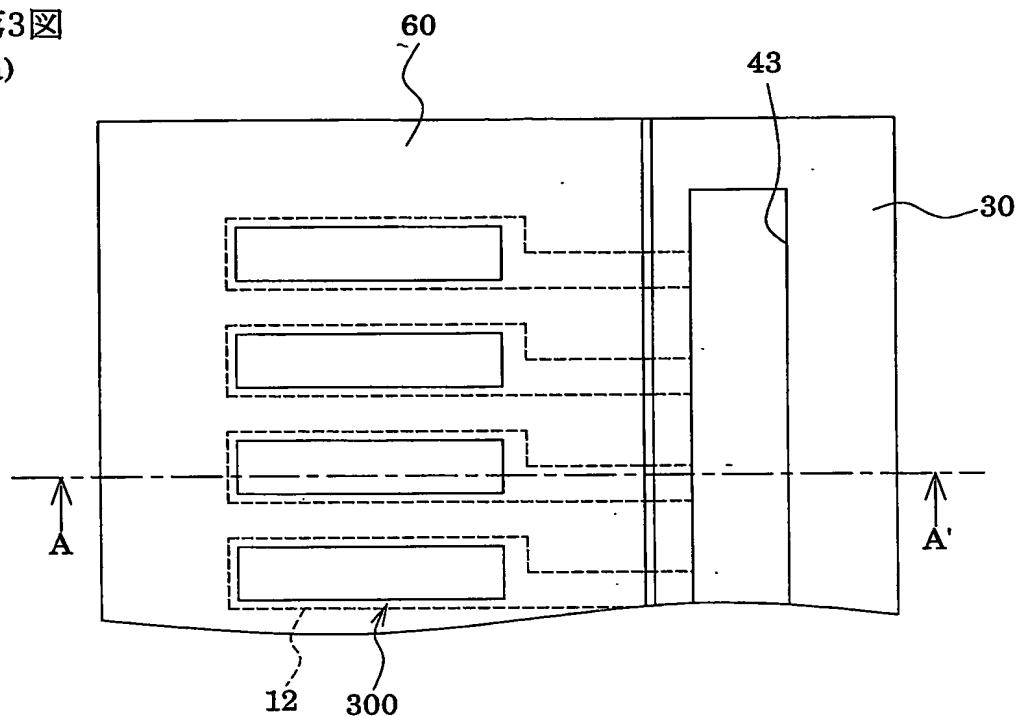
2/16

第2図

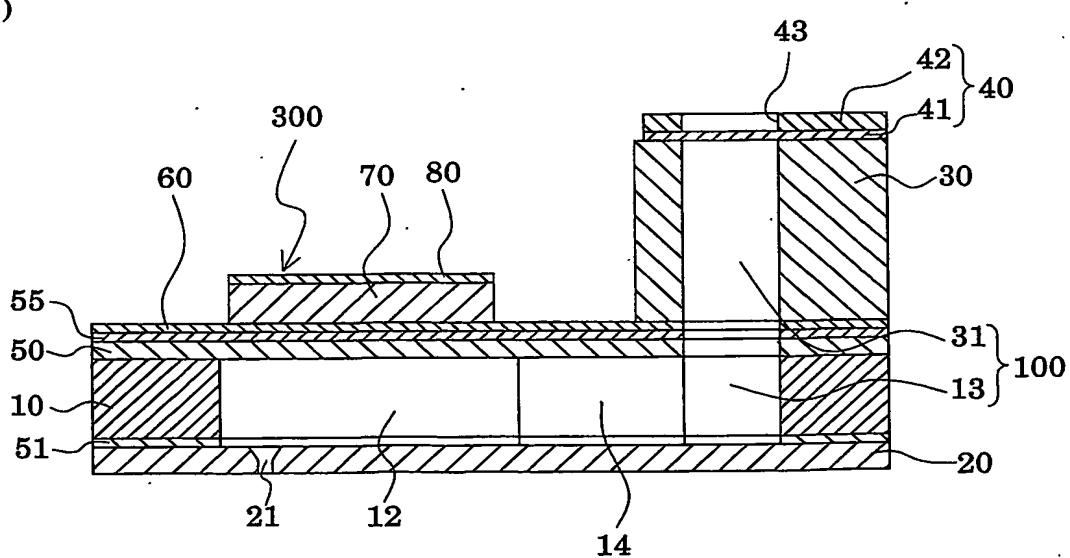


第3図

(a)

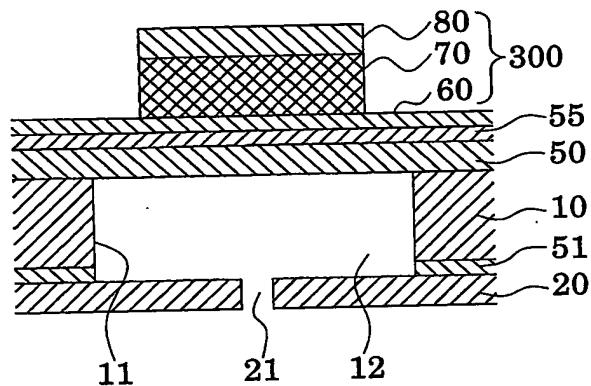


(b)



4/16

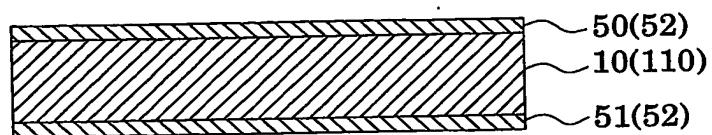
第4図



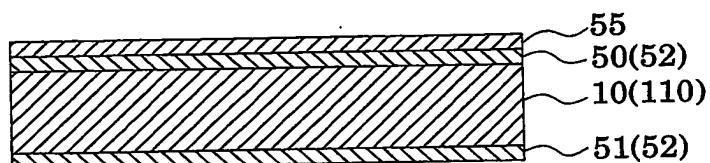
5/16

第5図

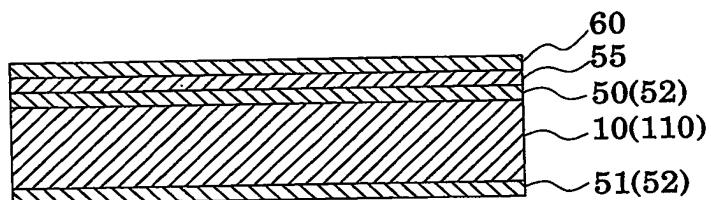
(a)



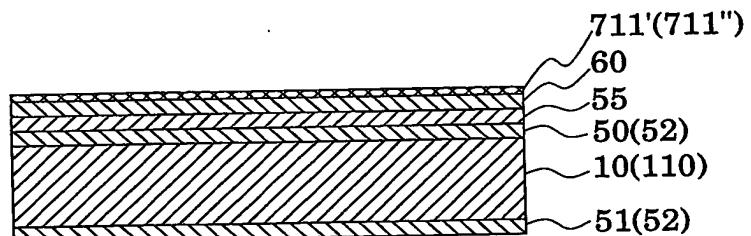
(b)



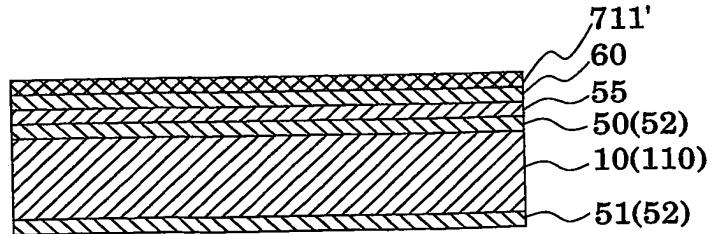
(c)



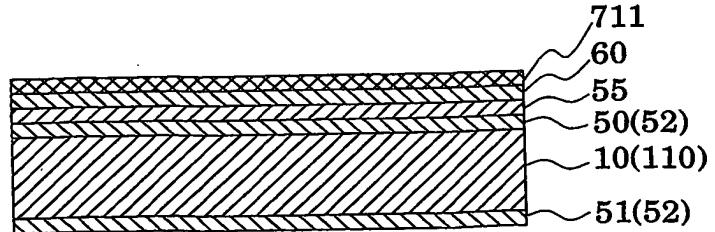
(d)



(e)



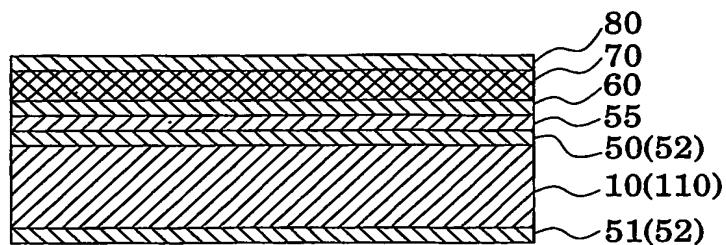
(f)



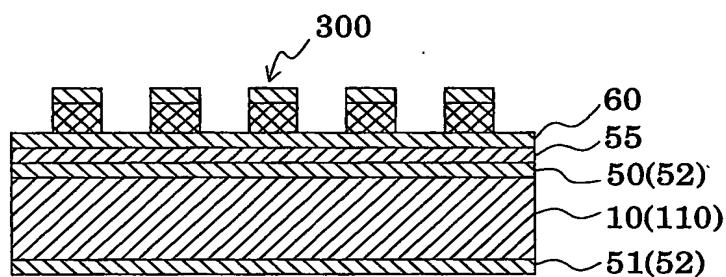
6/16

第6図

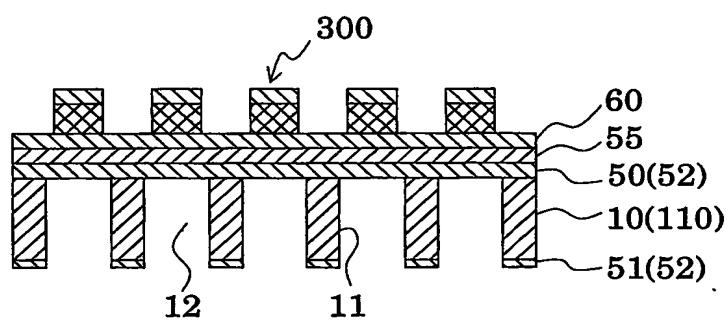
(a)



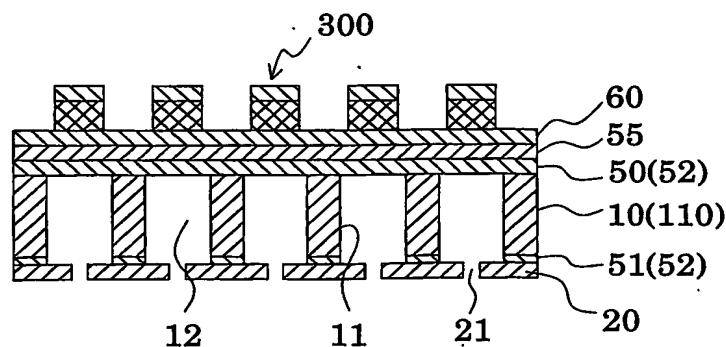
(b)



(c)

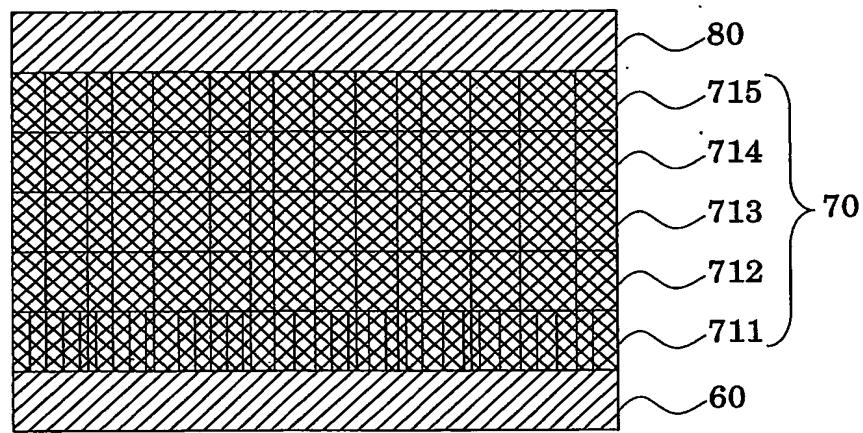


(d)



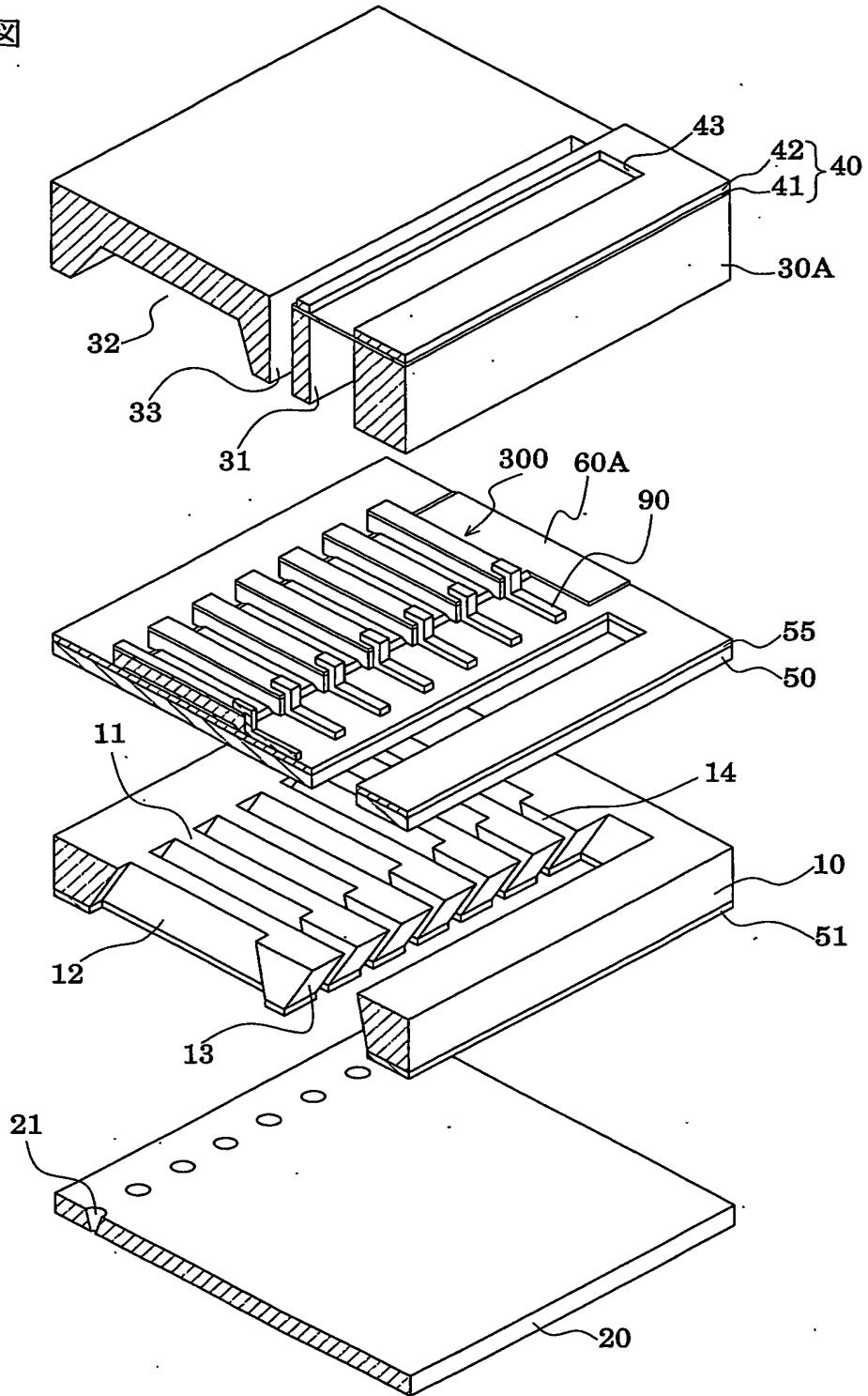
7/16

第7図



8/16

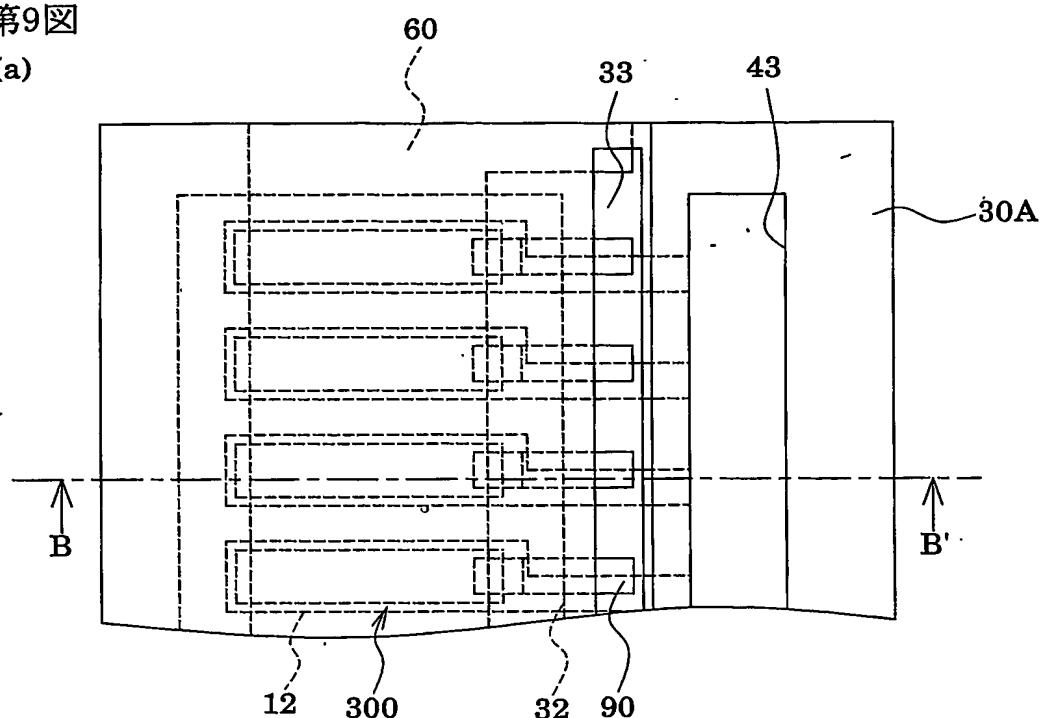
第8図



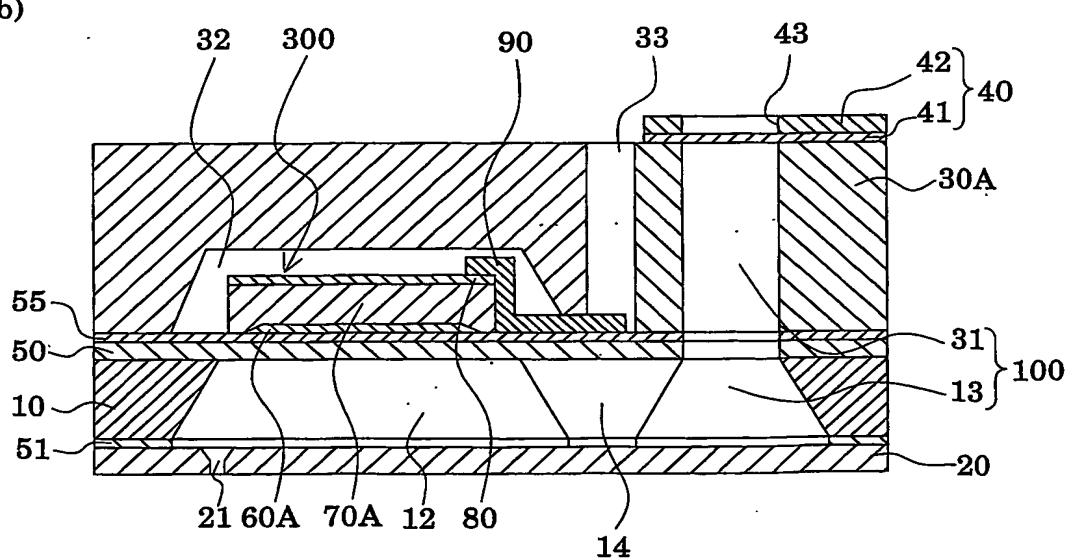
9/16

第9図

(a)

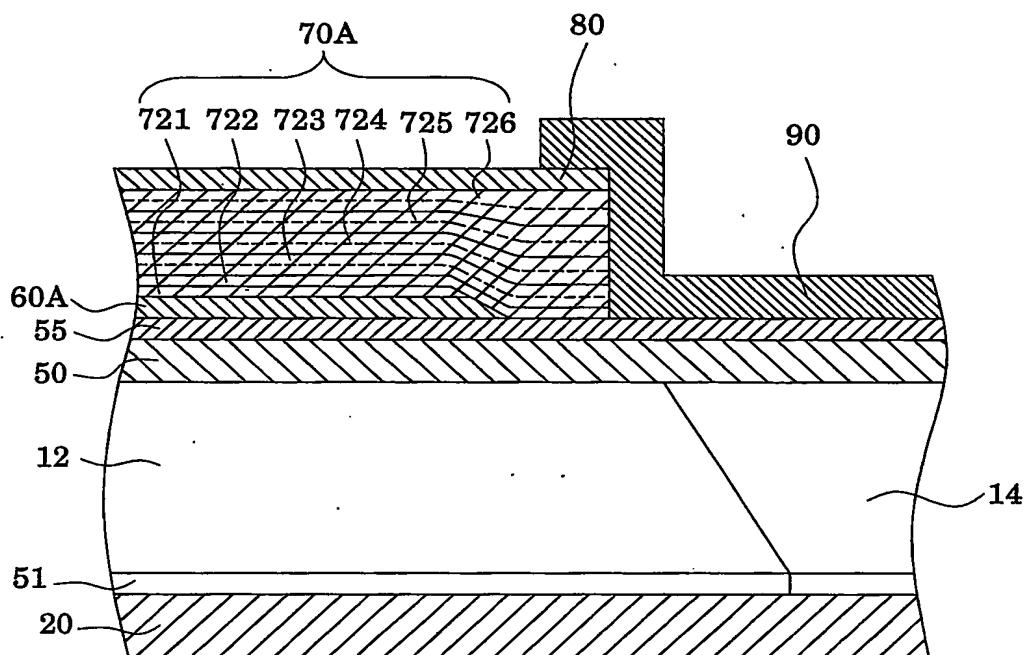


(b)



10/16

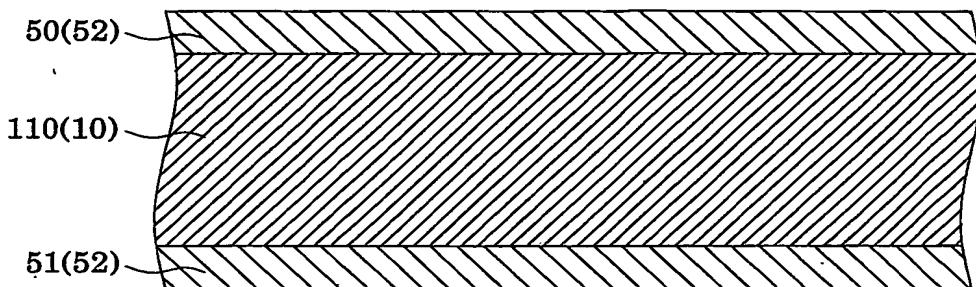
第10図



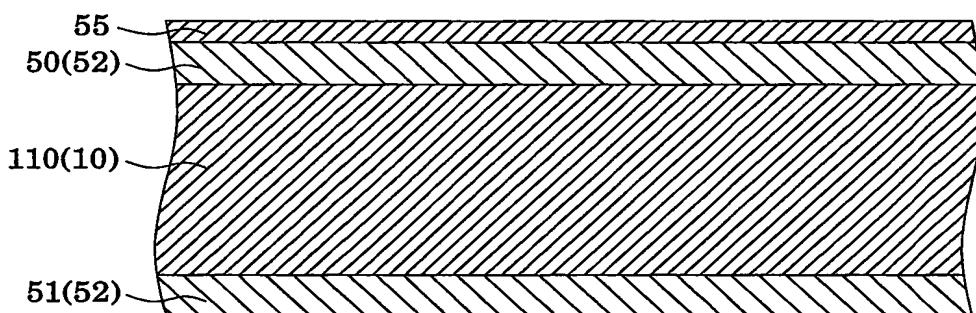
11/16

## 第11図

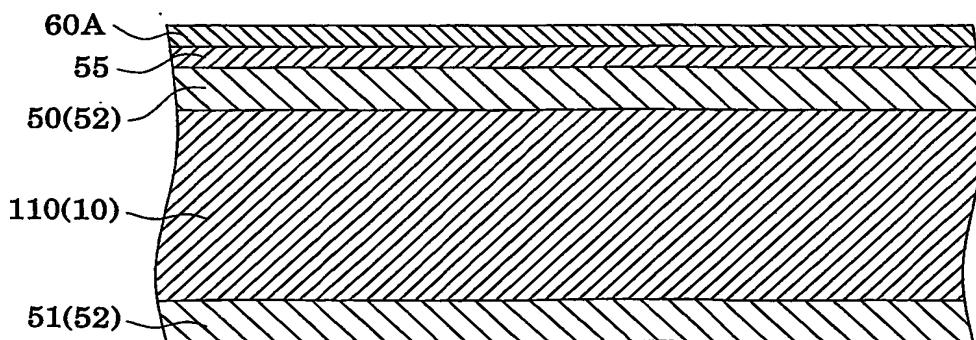
(a)



(b)



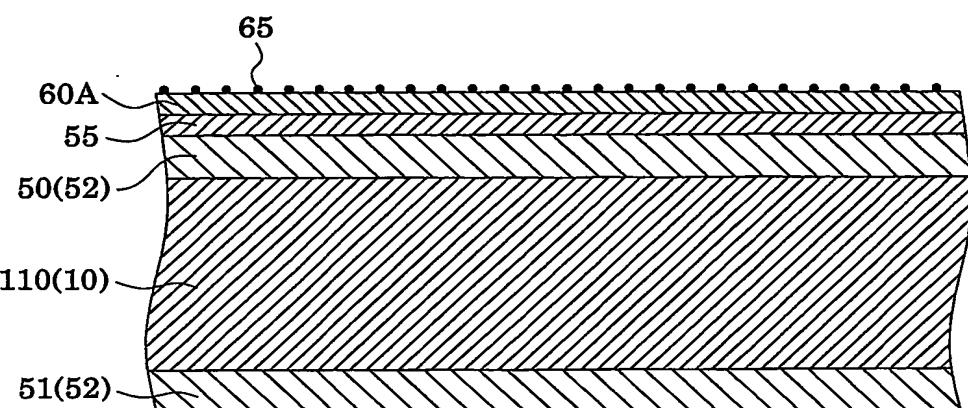
(c)



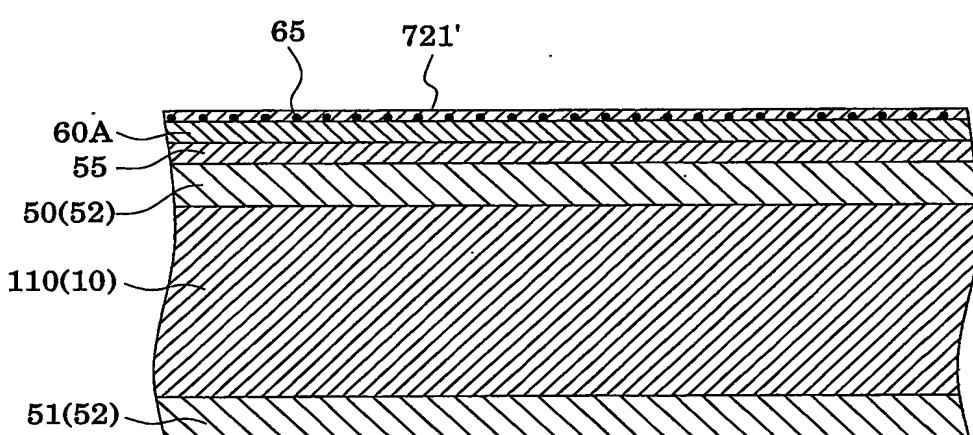
12/16

第12図

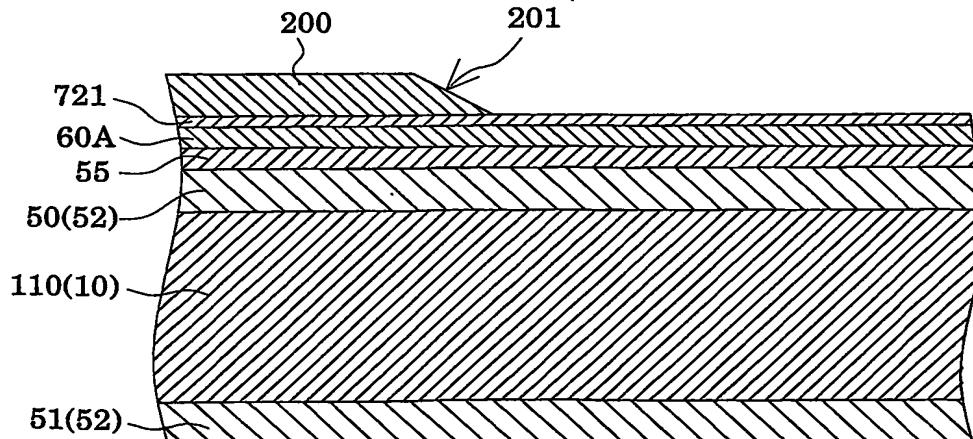
(a)



(b)



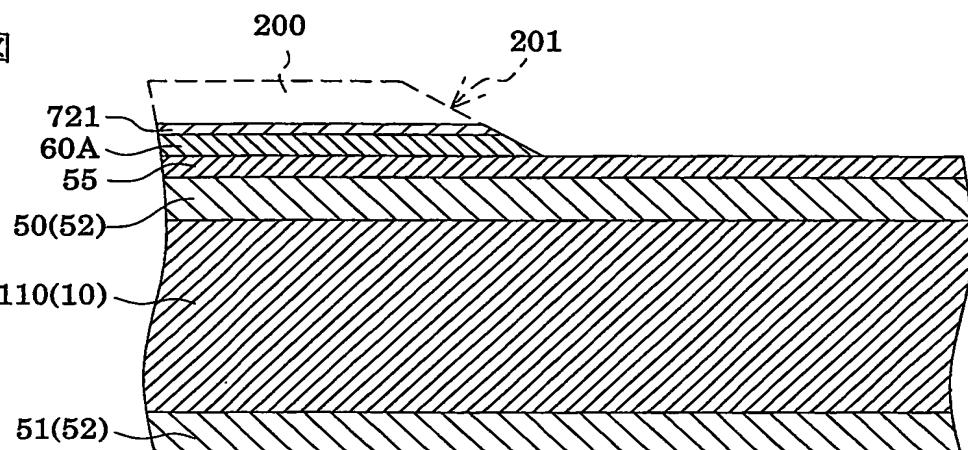
(c)



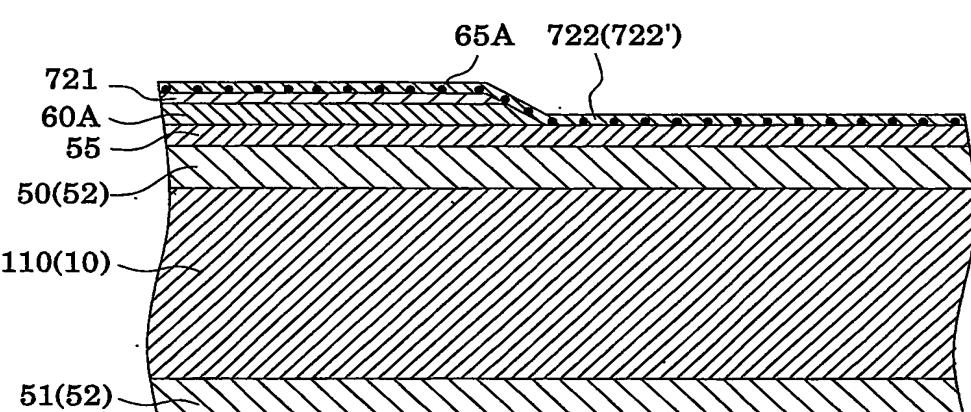
13/16

第13図

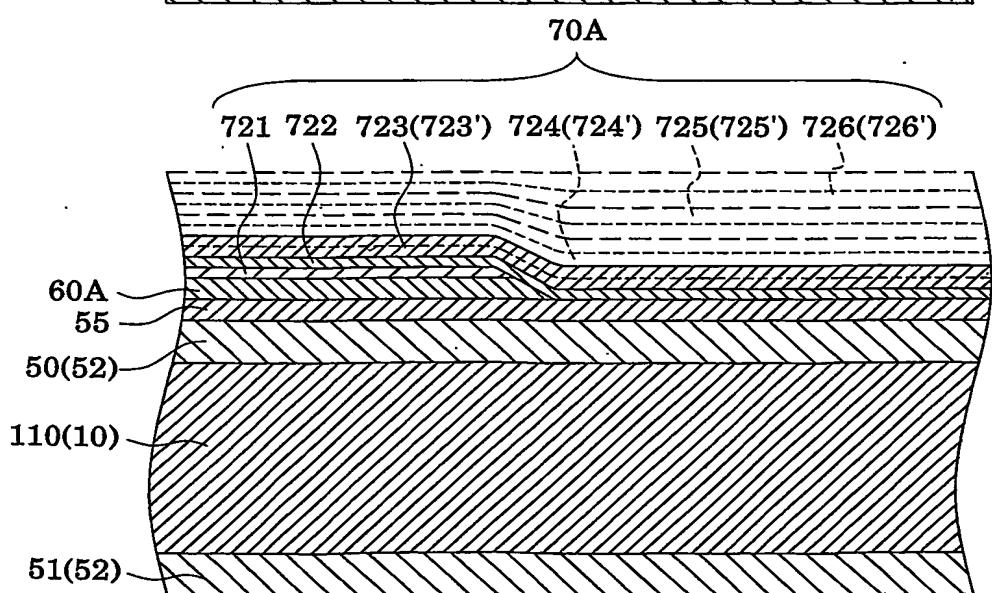
(a)



(b)

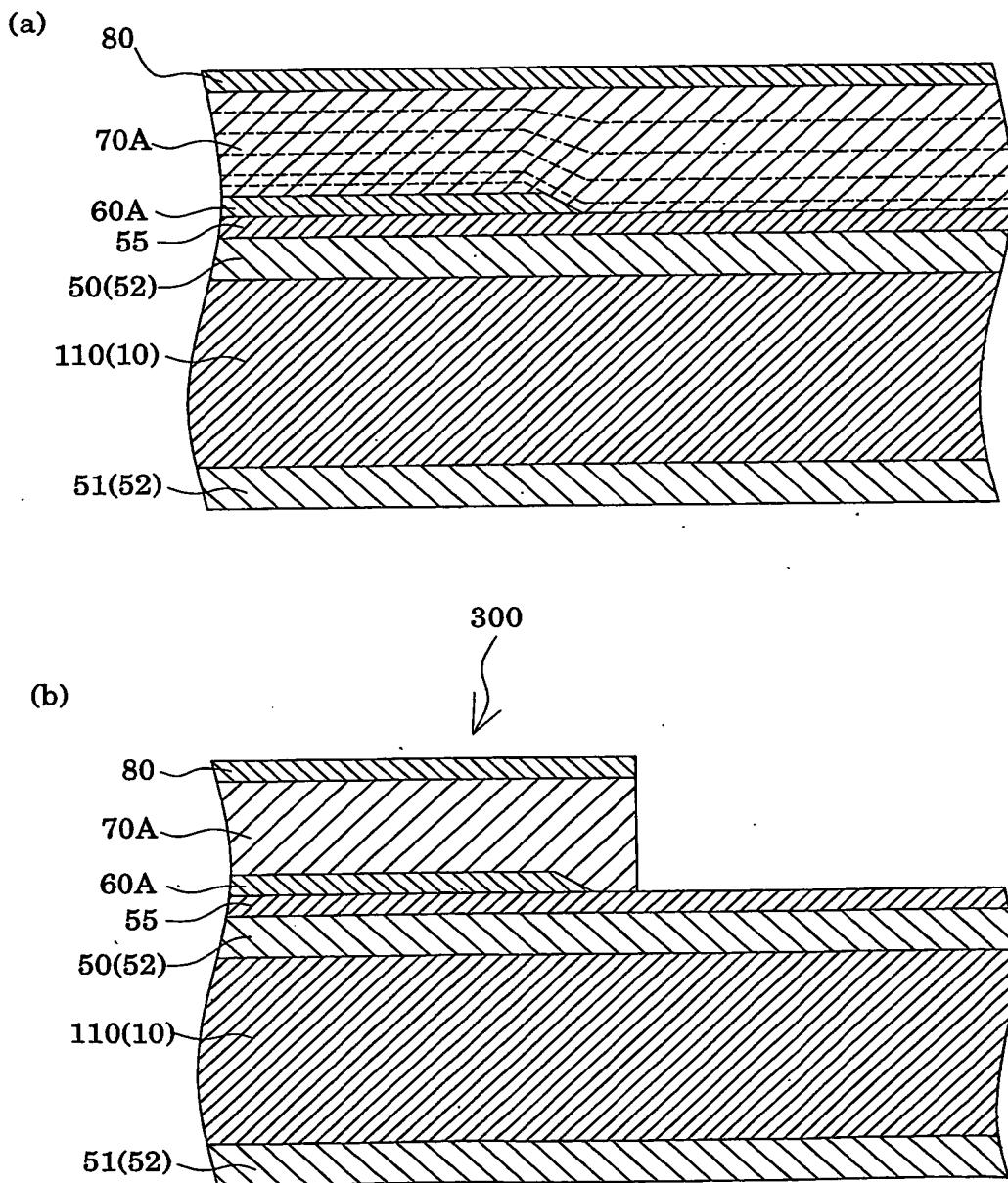


(c)



14/16

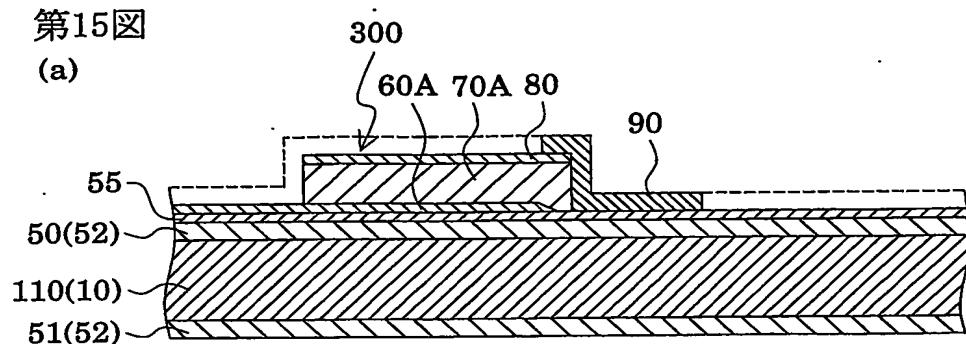
第14図



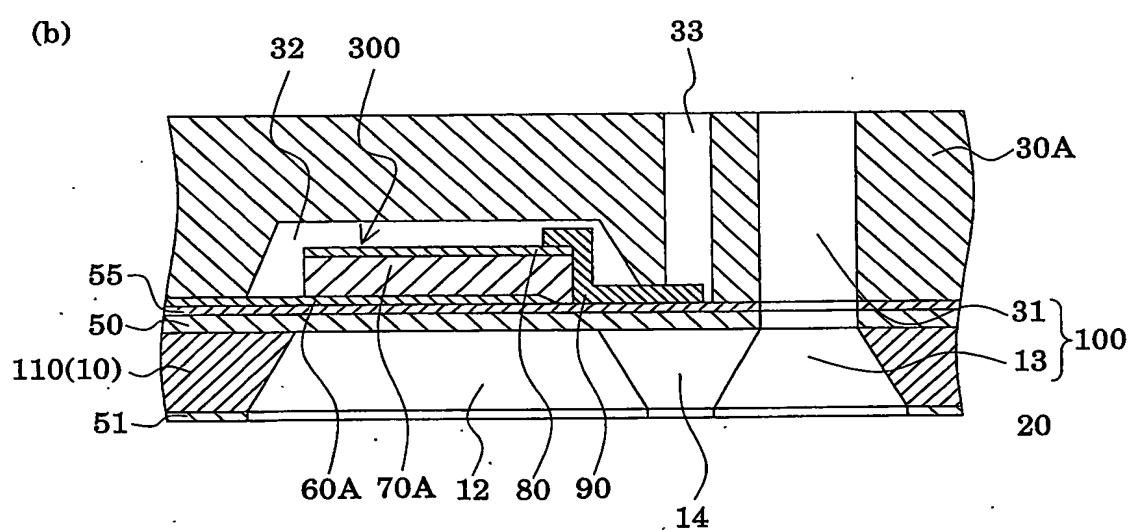
15/16

第15図

(a)



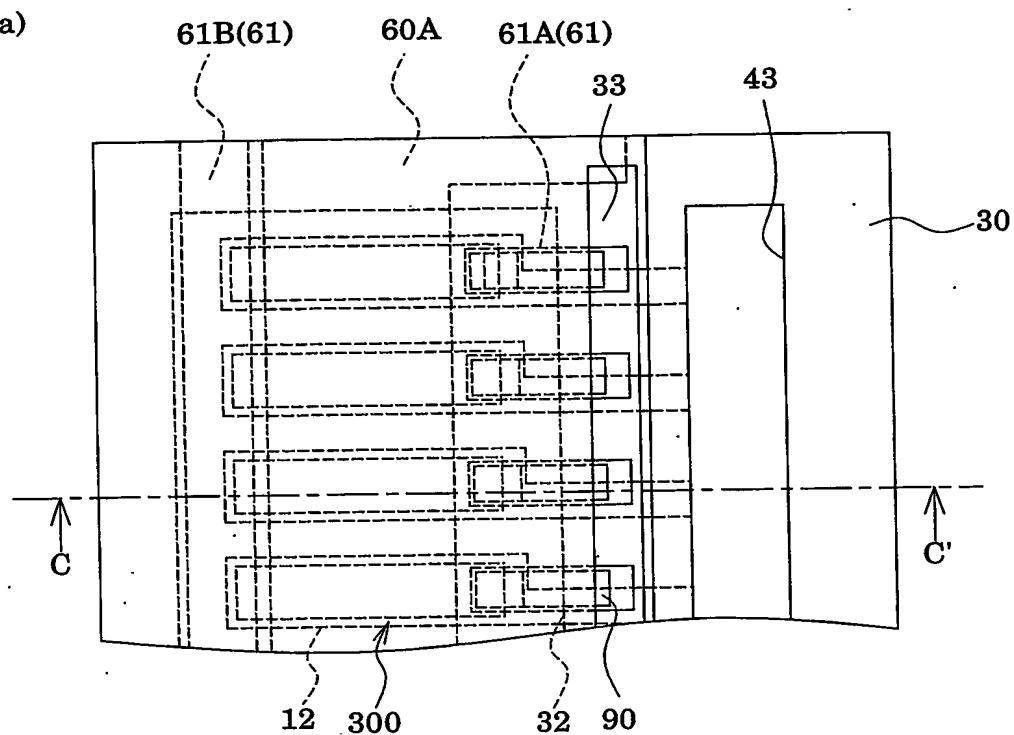
(b)



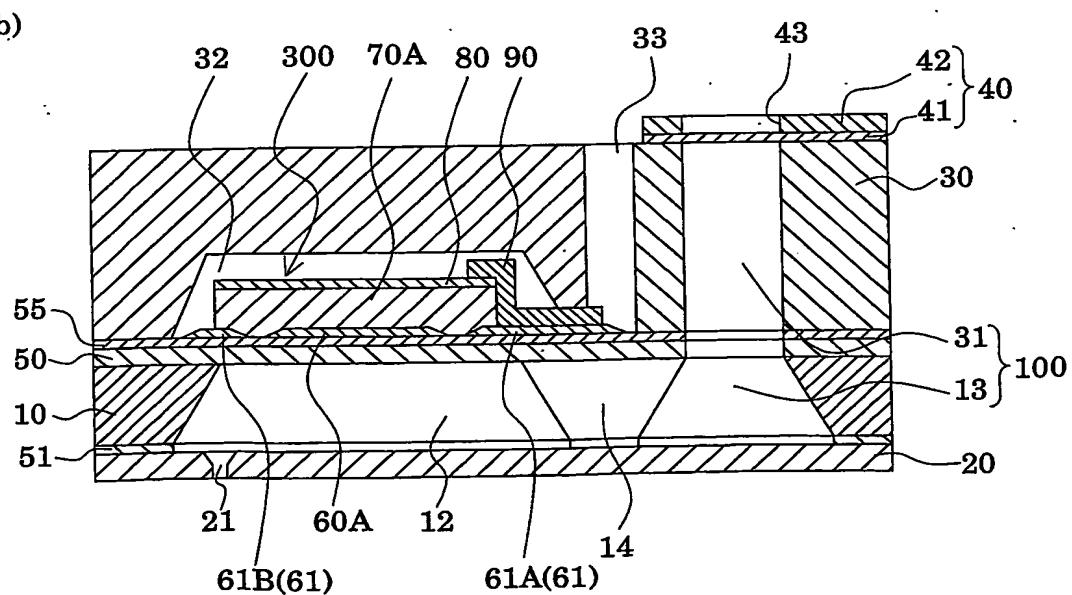
16/16

第16図

(a)



(b)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/07990

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L41/083, 41/09, 41/24, B41J2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L41/083, 41/09, 41/24, B41J2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-84012 A (SEIKO EPSON CORP.), 22 March, 2002 (22.03.02), Par. Nos. [0039] to [0056] (Family: none)	11,16 1,3-10,12-14 2,15
Y	JP 2001-210888 A (KRI International, Inc.), 03 August, 2001 (03.08.01), Par. No. [0077] (Family: none)	1,3-10,12-14
Y	US 5650810 A (BROTHER KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 22 July, 1997 (22.07.97), Column 9, lines 12 to 25 & EP 600748 A2 & JP 6-171095 A Par. Nos. [0045] to [0047]	1,3-10,12-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 September, 2003 (18.09.03)	Date of mailing of the international search report 30 September, 2003 (30.09.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/07990

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-43642 A (SEIKO EPSON CORP.), 08 February, 2002 (08.02.02), Par. No. [0060] (Family: none)	9
Y	US 6336717 B1 (SEIKO EPSON CORP.), 08 January, 2002 (08.01.02), Column 22 & EP 963846 A2 & JP 2000-326503 A Par. Nos. [0201] to [0202]	12-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No.

PCT/JP03/07990

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Inventions according to claims 1, 2, 9 and 10 relate to, in forming a plurality of piezoelectric layers, the rate of elevating temperature during the degreasing for the first time for the layer to be placed at the lowest position.

Inventions according to claims 3 to 7 relate to the invention wherein, in forming the layer to be placed at the lowest position, the first piezoelectric layer is degreased with a rate of elevating temperature not higher than that for the degreasing of other piezoelectric layers.

The invention according to claim 8 relates to the invention wherein, in forming a plurality of piezoelectric layers, the first piezoelectric layer  
(continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No.

PCT/JP03/07990

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

is degreased with a rate of elevating temperature not higher than that for the degreasing of other piezoelectric layers.

Inventions according to claims 11 to 16 relate to a piezoelectric element having a diameter of a cylindrical crystal present in an upper layer greater than that in a lower layer.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01L41/083, 41/09, 41/24, B41J2/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01L41/083, 41/09, 41/24, B41J2/16

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-84012 A (セイコーエプソン株式会社) 2002. 03. 22, 【0039】～【0056】 (ファミリー無し)	11, 16
Y	JP 2001-210888 A (株式会社関西新技術研究所) 2001. 08. 03, 【0077】 (ファミリー無し)	1, 3-10, 12-14 2, 15
		1, 3-10, 12-14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

18. 09. 03

## 国際調査報告の発送日

30.09.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

井原 純

4M 9354



電話番号 03-3581-1101 内線 3462

## C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5650810 A (BROTHER KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 1997. 07. 22, 第9欄第12行～同欄第25行 &EP 600748 A2 &JP 6-171095 A, 【0045】～【0047】	1, 3-10, 12-14
Y	JP 2002-43642 A (セイコーエプソン株式会社) 2002. 02. 08, 【0060】 (ファミリー無し)	9
Y	US 6336717 B1 (SEIKO EPSON CORPORATION) 2002. 01. 08, 第22欄 &EP 963846 A2 &JP 2000-326503 A, 【0201】～【0202】	12-14

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT第17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲第1, 2, 9, 10に記載された発明は、複数層の圧電体層を形成する際の最下層の初回の脱脂時の昇温レートに関する発明である。  
請求の範囲第3～7に記載された発明は、複数層の圧電体層のうち最下層を形成する際に、初回の圧電体層の脱脂時の昇温レートを他の圧電体層の脱脂時の昇温レート以下とする発明である。  
請求の範囲第8項に記載された発明は、複数層の圧電体層を形成する際に、初回の圧電体層の脱脂時の昇温レートを他の圧電体層の脱脂時の昇温レート以下とする発明である。  
請求の範囲第11～16に記載された発明は、圧電体膜の上層部分の柱状結晶の径が下層部分の柱状結晶の径よりも大きい圧電素子に関する発明である。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。